

N° d'ordre : 442

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

PAR

Jean REYNES

Ingénieur ESCIL

Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

RÉACTIONS DES HEXAFLUORURES D'URANIUM, DE TUNGSTENE,
ET DE MOLYBDENE AVEC LES FLUORURES DE MANGANESE

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 23 Juin 1967
devant la commission d'examen

MM. C. EYRAUD

Président

Y. TRAMBOUZE

M. CHEVRETON

D. MASSIGNON

NGUYEN-HOANG-NGHI

}
Examineurs

LYON

1967

THESE : n° d'ordre 442

REACTIONS DES HEXAFLUORURES D'URANIUM, DE TUNGSTENE
ET DE MOLYBDENE AVEC LES FLUORURES DE MANGANESE

par

Jean REYNES

ERRATA

pages	lignes	au lieu de	lire
42	5	En particulier Debye-Scherrer qui permet	En particulier la technique Debye-Scherrer permet
42	27	d'un ressort moyen	d'un ressort au moyen
57	21	$\text{Mn U}_{0,62} \text{F}_{51}$	$\text{Mn U}_{0,62} \text{F}_{5,1}$
58	3	$\text{Mn U}_{0,55} \text{F}_{48}$	$\text{Mn U}_{0,55} \text{F}_{4,8}$
61	17	$\text{Mn U}_{1,14} \text{F}_{49}$	$\text{Mn U}_{1,14} \text{F}_{7,9}$
64	11	NaUF_5	NaUF_6
64	15	NaUF_5	NaUF_6
74	17	$\text{MgF}_2, \text{F}_2\text{O}(\text{superficiel})$	$\text{MgF}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{superficiel})$

N° d'ordre : 442

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

PAR

Jean REYNES

Ingénieur ESCIL

Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

**RÉACTIONS DES HEXAFLUORURES D'URANIUM, DE TUNGSTENE,
ET DE MOLYBDENE AVEC LES FLUORURES DE MANGANESE**

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 23 Juin 1967

devant la commission d'examen

MM. C. EYRAUD

Président

Y. TRAMBOUZE

M. CHEVRETON

D. MASSIGNON

NGUYEN-HOANG-NGHI

Examineurs

LYON

1967

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET, DUFAY Jean.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. DAVID
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique Nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique

MM.	BOUTILLIER	Minéralogie
	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
	DREUX	Chimie organique
	TEICHER	Chimie industrielle
	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
	MERLIN	Chimie analytique
	DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
	PHILBERT	Physique nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie
	DAVID Louis	Géologie générale
	CHANEL	Psychophysiologie
	MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	GAUTHIER Jean	Chimie
	GAUME	Physique expérimentale
	UZAN	Physique
	LEGAY	Biologie animale
	LAFORGUE	Physique
	GERMAIN	Chimie
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	BIGAY	Astronomie

Professeurs sans chaire

MM.	FERON	Mathématiques
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle	MAITROT	Physique
MM.	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique C. S. U.
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C. S. U.
Mle	GAUTHERON	Chimie biologique
MM.	DESCOTES	Chimie organique
	ERBEIA	Chimie organique
Mme	ERICSON	Physique générale
MM.	LEMOIGNE	Botanique
	MARTEL	Mécanique
	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	MICHEL Georges	Biochimie

MM. PICARD Philippe	Mathématiques
LEBRETON	Biologie végétale
TOUSSET	Chimie propédeutique

Maîtres de Conférences

MM. DEMARCQ	Géologie générale
DAVID Jean	Biologie animale
FEUVRAIS	Physique-Electricité
SCHMITT	Physique C. P. E. M.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
Mle CALAIS	Mathématiques
M. GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie minérale
MM. AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C. S. U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mle LAMOURE	Biologie végétale
MM. PORTHAULT	Chimie C. S. U.
VALLET	Chimie macromoléculaire
HAUGAZEAU	Analyse numérique
ENAY	Géologie
BERTHET	Biologie végétale C. P. E. M.
BRUN	Biologie animale
DELMAU	Physique
EL BAZ	Physique-Electricité
FONTANGES	Physiologie
HUET	Chimie C. P. E. M.

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire principal honoraire

M. ROUX



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552609_0019

A Monsieur le Professeur Charles EYRAUD
en témoignage de ma profonde gratitude

A Mes Parents

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Génie Chimique de la Faculté des Sciences de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur C. EYRAUD. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a témoignée et pour les conseils qu'il m'a donnés tout au long de mes recherches

Ce travail a pu être réalisé grâce à l'appui matériel du Commissariat à l'Energie Atomique. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur D. MASSIGNON, Adjoint au Chef du Département de Physico-Chimie et chargé des relations entre le Commissariat et le Laboratoire de Génie Chimique.

Je remercie Monsieur Y. TRAMBOUZE, Directeur de Recherches au C.N.R.S., Monsieur M. CHEVRETON, Maître de Conférences et Monsieur NGUYEN-HOANG-NGHI, Ingénieur au C.E.A. pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de faire partie de mon jury.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur CHEVRETON pour son aide en radiocristallographie, à Mademoiselle BARDOT pour les examens au microscope électronique, à Monsieur ARGAUD pour la construction des appareillages. Je tiens par ailleurs à souligner l'obligeance de Monsieur HARTMANSHENN, Ingénieur au C.E.A. qui m'a fait bénéficier de son expérience dans le domaine des thermobalances métalliques, de Monsieur CORNU du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble pour les analyses des échantillons par spectrométrie, et de Monsieur FARON, de la Société des Usines Chimiques de Pierrelatte pour la préparation des hexafluorures de tungstène et de molybdène.

Enfin je ne saurais oublier les ingénieurs, étudiants et techniciens du Laboratoire qui ont su créer un climat de franche collaboration et auxquels j'exprime mon amicale sympathie.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	13
<u>CHAPITRE I - RAPPEL DES RESULTATS ANTERIEURS</u>	
A - Généralités sur la chimie des hexafluorures	15
B - Réactions des hexafluorures sur certains fluorures métalliques	18
<u>CHAPITRE II - GENERALITES SUR LES REACTIONS HETEROGENES</u>	
A - Formation d'une phase nouvelle	26
B - Principales lois cinétiques	29
C - Influence de la pression	34
<u>CHAPITRE III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	
A - Principes généraux concernant la manipulation des produits fluorés	37
B - Préparation et identification des complexes	39
C - Méthode thermogravimétrique. Description d'une thermobalance pour atmosphère fluorante	42
D - Méthodes d'étude de la texture du produit de départ	47
<u>CHAPITRE IV - ACTION DES HEXAFLUORURES D'URANIUM, DE TUNGSTENE ET DE MOLYBDENE SUR LES FLUORURES DE MANGANESE (II) ET (III)</u>	
A - Action de UF_6 sur MnF_2	49
B - Action de WF_6 et MoF_6 sur MnF_2	63
C - Discussion	64

CHAPITRE V - RESULTATS DES ETUDES THERMOGRAVI-
METRIQUES

A - Etude du produit de départ	68
B - Système UF_6/MnF_2	80
C - Système WF_6/MnF_2	104
D - Système $\text{MoF}_6/\text{MnF}_2$	106
E - Système UF_6/MnF_3	110

<u>CONCLUSIONS GENERALES ET RESUME</u>	115
--	-----

<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	117
----------------------	-----

INTRODUCTION

Si au début de ce siècle, la chimie du fluor a fait des progrès considérables grâce aux travaux de MOISSAN, LEBEAU, DAMIEN, RUFF et de leurs collaborateurs, l'importance de la séparation des isotopes de l'uranium par diffusion gazeuse de l'hexafluorure lui a donné une impulsion nouvelle. En effet depuis 25 ans de très nombreuses recherches ont été publiées sur les fluorures. De nouveaux composés ont été étudiés, et, dans le domaine de la technologie, s'est généralisé l'emploi de matériaux permettant de résoudre des problèmes de corrosion.

Nos connaissances sur l'hexafluorure d'uranium portent surtout sur ses propriétés physiques et sur les problèmes industriels de sa préparation et de sa réduction. Par contre les autres propriétés sont moins bien connues.

Après les premiers essais de RUFF et HEINZELMAN qui étudièrent l'action de l'hexafluorure d'uranium sur le fluorure de sodium, ce système a été l'objet de nombreuses recherches pour des raisons pratiques : la purification et l'adsorption sélective de l'hexafluorure d'uranium.

Des travaux ultérieurs ont précisé les réactions de l'hexafluorure d'uranium ou d'autres hexafluorures avec les fluorures alcalins.

Mis à part le cas particulier du système hexafluorure d'uranium/tétrafluorure d'uranium, l'action de l'hexafluorure d'uranium sur les autres fluorures dont le métal est à la valence 2, 3 ou 4 a peu retenu l'attention des chercheurs. Le mérite de MICHALLET est d'avoir montré que la formation des fluorouranates était générale.

Utilisant les résultats de MICHALLET, nous nous proposerons d'étudier l'un de ces fluorures complexes. Aussi nous nous limiterons à l'action des hexafluorures d'uranium, de tungstène et de molybdène sur le fluorure de manganèse en essayant de préciser l'existence de plusieurs phases et les étapes des réactions.

Nous rappellerons tout d'abord, les résultats exposés dans diverses publications concernant la chimie des hexafluorures et plus particulièrement ceux relatifs aux hexafluorures d'uranium, de tungstène et de molybdène. Puis nous passerons en revue les différentes théories et lois cinétiques applicables aux systèmes réactionnels hétérogènes du type : Solide + Gaz $\longrightarrow$ Solide. Nous décrirons ensuite les techniques expérimentales utilisées au cours de notre travail. Les deux derniers chapitres de ce mémoire regrouperont nos résultats expérimentaux.

CHAPITRE I

RAPPEL DES RESULTATS ANTERIEURS

A - GENERALITES SUR LA CHIMIE DES HEXAFLUORURES

On connaît actuellement 18 hexafluorures MF_6 , dont les éléments M sont indiqués dans le tableau I, extrait de la classification périodique. Dans ce tableau, nous avons singularisé par des parenthèses les deux éléments chrome et polonium ; en effet l'hexafluorure de chrome est instable même à $-100^\circ C$ et la composition d'un fluorure volatil de polonium n'est pas connue avec certitude. D'après WEINSTOCK (1) trois autres éléments seraient susceptibles de donner des hexafluorures, nous avons hachuré les cases de ces trois "candidats".

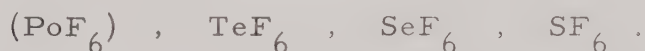
Tableau I - Elements formant des hexafluorures

VI _B	VII _B	VIII				VI _A	VII _A	O
						S		
(Cr)						Se		
Mo 4 d ⁰	Tc 4 d ¹	Ru 4 d ²	Rh 4 d ³	Pd 4 d⁴		Te	I	Xe
W 5 d ⁰	Re 5 d ¹	Os 5 d ²	Ir 5 d ³	Pt 5 d ⁴		(Po)		
U 5 f ⁰	Np 5 f ¹	Pu 5 f ²	Am 5 f³					

Au dessous de chaque élément de transition nous indiquons le niveau d'énergie et le nombre d'électrons non liés de l'élément à l'état d'ionisation 6.

Il est à noter que ces hexafluorures présentent des propriétés chimiques extrêmement diverses. Par exemple, l'hexafluorure de soufre est très inerte : il ne se décompose pas à 800 °C et n'est pas hydrolysé. Par contre, l'hexafluorure de platine est capable d'oxyder l'oxygène lui-même ($O_2^+PtF_6^-$; énergie d'ionisation de O_2 : 12,2 eV) et le xénon ($Xe^+PtF_6^-$; énergie d'ionisation de Xe : 12,13 eV).

On peut classer ces hexafluorures par ordre de réactivité. Pour les hexafluorures métalloïdiques, la stabilité est décroissante quand le numéro atomique croît. Pour le groupe VI A, l'ordre de réactivité est donc :



Pour les hexafluorures métalliques ayant même nombre d'électrons non liés, la stabilité augmente avec le numéro atomique. On note cependant une exception à cette règle pour la transition des actinides.

Le classement (CrF_6) , UF_6 , MoF_6 , WF_6 est confirmé par l'ordre de volatilité, de polarisabilité et de constante de force de liaison (2).

Tableau II - Volatilité et constante de force pour les hexafluorures du groupe VI B

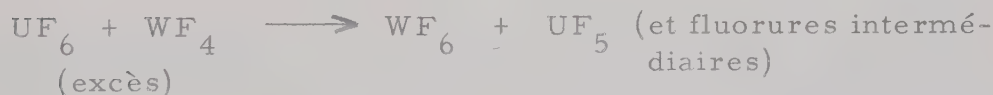
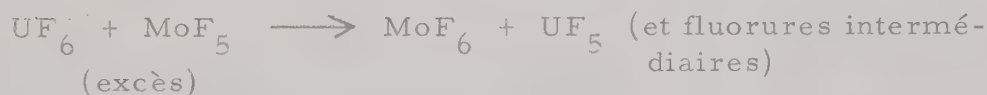
	CrF_6	MoF_6	WF_6	UF_6
Tension de vapeur en torr à 80 °C	instable à - 100 °C	3100	5125	1893
Constante de force de liaison en 10^5 dynes par centimètre		4,73	5,13	3,78

Structure électronique de l'élément

- dans le cas des hexafluorures métalloïdiques, nous avons une hybridation sp^2 .
- pour les hexafluorures de molybdène et de tungstène, appartenant à des séries de transition 4d et 5d, l'hybridation est du type : $d^2 sp^3$.
- enfin pour l'hexafluorure d'uranium l'hybridation est $d^2 sp^3$. Les uranides appartiennent à la série de transition 5f. Les interprétations des mesures magnétiques effectuées sur les fluorures d'uranium (UF_3 , UF_4 , ...) ne sont pas concordantes car les niveaux 5f, 6d et 7s sont voisins. Néanmoins il est probable que pour les valences de l'uranium inférieures à six, les électrons se placent au niveau 5f ou dans une structure mixte aux niveaux 5f - 6d.

Les propriétés chimiques des hexafluorures de molybdène, de tungstène et d'uranium sont connues, en particulier leur hydrolyse et leurs réductions par divers agents. L'ordre de réactivité a été récemment confirmé par O'DONNELL et STEWART (3) qui ont étudié les réactions d'oxydo-réduction suivantes :

UF_6 oxyde MoF_5 et WF_4



MoF_6 oxyde WF_4



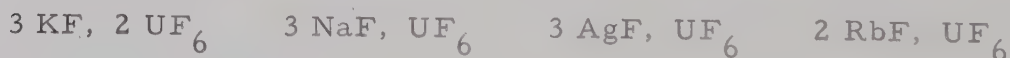
B - REACTIONS DES HEXAFLUORURES D'URANIUM, TUNGSTENE ET MOLYBDENE SUR CERTAINS FLUORURES

Les hexafluorures de molybdène, de tungstène et d'uranium se combinent avec certains fluorures alcalins en donnant des fluoromolybdates, tungstates et uranates alcalins où le métal de transition est à l'état d'oxydation six. Ces fluosels par décomposition ou réduction donnent des complexes où le métal est à la valence 5 ou 4. Notons par ailleurs qu'on peut les obtenir directement avec UF_5 et UF_4 . Nous limiterons cet exposé au seul cas où le métal de transition des fluorures complexes est hexa ou pentavalent.

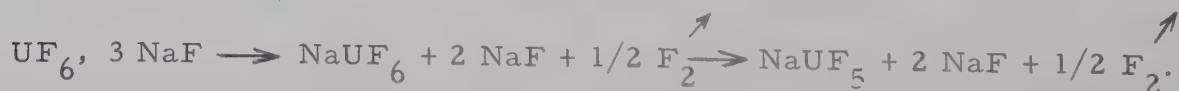
I - HISTORIQUE

RUFF et ses collaborateurs ont indiqué dans différentes publications s'échelonnant de 1905 à 1911 (4) une adsorption de l'hexafluorure par le fluorure de sodium, mais la composition des produits obtenus n'était pas déterminée. Etant donné l'importance stratégique de l'uranium 235, les recherches sur l'hexafluorure d'uranium furent intensifiées aux USA pendant la guerre de 1939-45. Les fluorures de potassium et de sodium furent utilisés pour éliminer les traces d'acide fluorhydrique dans l'hexafluorure d'uranium, par formation d'un complexe ternaire (UF_6 -HF-NaF) (5).

En 1951, MARTIN, ALBERS et DUST (6) ont fait réagir l'hexafluorure d'uranium sous une pression de 70 torrs et dans un domaine de température compris entre 20 et 67°C sur un certain nombre de fluorures métalliques. Les fluorures de sodium, potassium, rubidium, argent, thallium réagissent avec l'hexafluorure d'uranium. Par contre il ne se produit aucune réaction avec les fluorures de lithium, baryum, zinc, cadmium et bismuth III. Ces réactions sont effectuées en l'absence d'acide fluorhydrique. Ces auteurs proposèrent les compositions suivantes :



La réaction avec le fluorure de sodium est réversible jusqu'à 250°C. Entre 250 et 450°C, on note la formation d'un complexe pentavalent et, au-delà de 450°C, celle d'un composé tétravalent :



Reprenant l'étude de la réaction avec le fluorure de sodium, CATHERS et ses collaborateurs (7) indiquent pour l'équilibre :



la relation : $\log_{10} p_{\text{mm}} = 10,88 - 5,09 \cdot 10^3/T$.

En outre ces auteurs ont observé que certaines préparations avaient une composition voisine de $5 \text{ NaF}, 2 \text{ UF}_6$. De plus à haute température (245 - 345 °C), sous pression d'hexafluorure pour rétrograder l'équilibre, ils obtiennent un composé pentavalent différent : $3 \text{ NaF}, \text{UF}_5$.

Par la suite de nombreux travaux (8) (9) (10) (11) (12) vinrent préciser la cinétique de cette réaction. Si les premières études indiquaient pour le fluorouranate de sodium les formules :

$3 \text{ NaF}, \text{UF}_6$ puis $5 \text{ NaF}, 2 \text{ UF}_6$, on admet actuellement qu'il existe deux composés $\text{Na}_2 \text{UF}_8$ et NaUF_7 . Ils sont préparés par une réaction gaz + solide (13) ou par action du fluorure de sodium sur un complexe organique (UF_6 et n perfluoroheptane) (14). La composition $\text{UF}_6, 2 \text{ NaF}$ a pu être prouvée par l'étude de l'échange du fluor 18 entre UF_6 et NaF (15). Enfin très récemment la structure du complexe $\text{Na}_2 \text{UF}_8$ a été précisée (16) (17).

II - GENERALISATION

Des composés analogues d'uranium, molybdène et tungstène hexa ou pentavalents ont été préparés avec les fluorures alcalins. Le tableau III résume les principaux résultats. Dans ce tableau nous n'avons pas indiqué les réactions avec les hexafluorures de rhénium (18) et de plutonium (19).

Tableau III - Fluorures mixtes d'alcalins et d'U (Mo ou W)

I) Fluorure d'uranium VI

1°) $UF_6(G) + MF(S)$	Na_3UF_9 *	Martin (6)
	$Na_5U_2F_{17}$ *	Cathers (7)
	Na_2UF_8	S. Katz (13)
	$NaUF_7$	
2°) Réaction dans ClF_3	$CsUF_7$	Nikolaev (20)
	NH_4UF_7	
3°) Action d'un complexe organique obtenu avec UF_6 dans :		
a) le tétrachloroéthane	NH_4UF_7	Volavsek (21)
b) le n perfluoroheptane	K ou $NaUF_7$	Malm (14) (16)
	K_2 ou Na_2UF_8	

II) Fluorures d'uranium V

1°) Décomposition des complexes de U (VI)	$NaUF_6$	Martin (6)
	Na_3UF_8	Cathers (7)
2°) $UF_5(S) + MF(S)$	MUF_6 (M = NH_4 , Li, K, Na, Rb, Cs)	
	M_2UF_7 (M = NH_4 , K, Rb, Cs)	Penneman (22)
	M_3UF_8 (M = NH_4 , Na, K, Rb, Cs)	
	et avec Ag et Tl	Charpin (23) Bougon (24)
3°) Réduction par NH_3	NH_4UF_6	Rampy (25) Nguyen-Nghi (26)
4°) Précipitation à partir d'une solution :		
$NH_4^+ UF_6^-$	KUF_6	Rampy (25)

5 °) Fluoration ménagée

de Na_3UF_7

Na_3UF_8

Rüdorff (27)

III) Fluorures de Mo ou W (VI)

1 °) MoF_6 ou WF_6 + MF

NaMoF_7 , Na_2MoF_8

S. Katz (13)

NaWF_7 , Na_2WF_8

$\text{M}_2\text{M}'\text{UF}_8$ (M = K, Rb, Cs)

Cox (28)

(M' = Mo, W)

2 °) En solution dans

IF_5

K_2MoF_8

RbMoF_7

Hargreaves(18)

CsMoF_7

et W

IV) Fluorures de Mo et de W (V)

1 °) Métal carbonyl et

IF_5 + IM

MMoF_6 (Na, Rb, Cs)

Hargreaves (18)
(29)

idem avec W

+ IK

KMoF_6

K_3MoF_8

K_3WF_8

2 °) En solution dans

SO_2

$\text{MM}'\text{F}_6$

Hargreaves
(18) (29)

On note que la plupart des recherches portent surtout sur les fluorures alcalins et beaucoup plus rarement sur les autres fluorures métalliques (6) (30) (31). Cependant MICHALLET (32) a montré qu'à haute température, certains fluorures métalliques étaient susceptibles de réagir avec UF_6 , à savoir : BiF_3 , FeF_3 , AlF_3 , SnF_4 , ThF_4 , PbF_4 , TiF_4 . Il n'observe pas de réaction avec CaF_2 , NiF_2 et $CoF_3 - CoF_2$. Signalons enfin un groupe de réactions avec les fluorures de nitrile et de nitrosyle et les oxydes de l'azote (33). On obtient des complexes du type :



III - STRUCTURE DE CES FLUORURES COMPLEXES ET MECANISME DE REACTION

1°) Structure

On note (tableau III) qu'il existe deux types de composés dans lesquels le métal de transition est hexavalent : $M_2M'F_8$, $MM'F_7$ et trois types de composés où le métal de transition est pentavalent : $M_3M'F_8$, $M_2M'F_7$, $MM'F_6$ ($M = \text{alcalin}$, $M' = U, Mo \text{ ou } W$).

On sait que pour la première série des éléments de transition, la coordination six est maximale car les orbitales f ont une trop grande énergie pour donner des liaisons. Dans les séries de transition suivantes les énergies des orbitales f permettent une coordination supérieure à six (34).

Pour les composés où M' est hexavalent, le réseau ionique comporte des groupements $M'F_8^{-2}$ et $M'F_7^{-1}$. L'existence de ces groupes complexes fut proposée tout d'abord par MARTIN (35), puis démontrée dans des cas particuliers. Par exemple dans Na_2UF_8 l'uranium est entouré de huit ions fluor (16). Les spectres infra-rouge permettent de proposer la structure $NO_1^{+1} \text{ ou } 2' \quad UF_7^{-1}$ (33). D'ailleurs

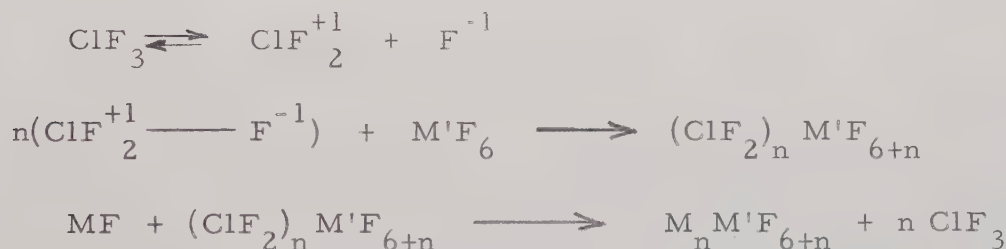
l'échange isotopique du fluor 18 est une preuve directe de la modification du polyèdre de coordination (15).

Pour les complexes où M' est pentavalent, nous devons considérer des groupements $M'F_8^{-3}$, $M'F_7^{-2}$ et $M'F_6^{-1}$.

Notons leur analogie avec des fluosels du même type, dont certains sont isomorphes (36), par exemple les octo-hepta-hexafluorovanadates (37) niobiates, tantalates (38) (39) (40) (41) protactinates (42) (43) technétates (44) plutonates (45) et neptunates (46) alcalins.

2°) Mécanisme

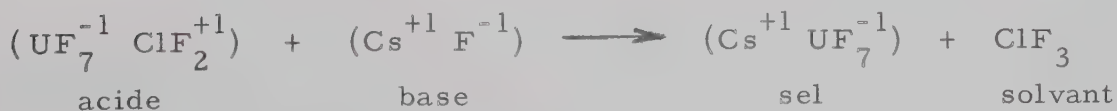
Pour les réactions utilisant un solvant ionique comme ClF_3 , NIKOLAEV (20) propose le mécanisme suivant :



Les réactions utilisant BrF_3 sont semblables ; par exemple :

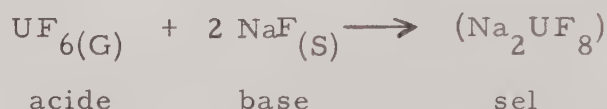


Le schéma de NIKOLAEV peut s'écrire :



En modifiant son polyèdre de coordination, le métal de transition accepte un ou plusieurs doublets d'électrons provenant des ions fluor supplémentaires. C'est donc un acide de Lewis.

MUETTERTIES (48) avait déjà noté que l'hexafluorure de tellure en modifiant son polyèdre de coordination était un acide de Lewis. Cette notion d'acidité, générale, s'applique aux réactions qui ne font pas intervenir de solvant. Les réactions du type :



sont des réactions de neutralisation.

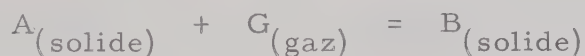
En conclusion les réactions entre les hexafluorures et les fluorures alcalins seraient des réactions acido-basiques.

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LES REACTIONS HETEROGENES

Dans le cas des systèmes hétérogènes, l'étude cinétique est compliquée par la localisation de la réaction aux interfaces. Aussi, en plus des facteurs température et pression de nombreux paramètres entrent en jeu. De multiples études sur l'oxydation, la sulfuration, la chloruration, la déshydratation, la décomposition des carbonates, etc ont permis de dégager un certain nombre de caractères généraux.

Considérons par exemple la réaction :



Au début de la réaction, la formation de la nouvelle phase B peut s'analyser en trois étapes :

- 1°) Adsorption chimique du gaz à la surface du solide A.
- 2°) Nucléation.
- 3°) Germination.

Par croissance latérale, les germes de la phase B ayant recouvert entièrement le solide A, le système présente alors deux interfaces : G/B et B/A. On peut décomposer la réaction en différents processus élémentaires :

- 1°) Transport des molécules de gaz à la surface du solide
B

- 2°) Adsorption du gaz à la surface de B, ou absorption du gaz dans le réseau
- 3°) Diffusion d'ions ou de molécules à travers la couche B
- 4°) Réaction chimique proprement dite d'ions ou molécules à l'interface B/A

A - FORMATION D'UNE PHASE NOUVELLE

1°) Adsorption chimique

L'adsorption chimique du gaz G sur le solide A est un phénomène superficiel limité à la formation d'une couche monomoléculaire ; les molécules adsorbées sont généralement localisées. Cette adsorption a lieu même quand la pression est inférieure à la pression d'équilibre de la réaction massique : $A + G \rightleftharpoons B$. En formulant certaines hypothèses sur la distribution énergétique des sites de la surface, on peut interpréter les isothermes d'adsorption chimique par l'une des trois équations suivantes :

Equation de Langmuir
$$b p = \frac{\theta}{1 - \theta}$$

si tous les sites ont même énergie d'adsorption.

Equation de Freundlich
$$b p = \theta^n$$

si la distribution énergétique des sites est exponentielle.

Equation de Tempkin
$$b p = -\frac{\theta}{1 - \theta} \exp(a \theta)$$

si l'énergie d'adsorption décroît linéairement en fonction de la quantité adsorbée.

b est une constante,

p la pression,

θ le taux de recouvrement ; $\theta = q/q_m$ avec q quantité adsorbée sous la pression p, et q_m quantité adsorbée à saturation.

On établit ces lois en écrivant qu'à l'équilibre les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales (équilibre statistique), ou bien en généralisant la loi d'action de masse et en considérant les concentrations des sites libres et des sites occupés.

La chaleur d'une adsorption chimique est importante, de l'ordre de grandeur d'une énergie de réaction chimique.

Si l'adsorption se fait sur deux sites voisins avec dissociation ou non de la molécule adsorbée, on remplace p par $p^{1/2}$ dans les équations précédentes.

Les chimisorptions sont généralement activées, et la vitesse peut être expérimentalement mesurable. Si l'énergie d'activation est constante, on a la loi simple :

$$\theta_t / \theta_{\infty} = 1 - \exp(-V_o t / \theta_{\infty}) \quad \text{avec} \quad v_o = a p \exp(-E_a / RT)$$

V_o vitesse initiale

t temps

E_a énergie d'activation

θ taux de recouvrement.

Si l'énergie d'activation croît linéairement avec le taux de recouvrement $E_a = m + n \theta$, la vitesse est alors :

$$d\theta / dt = a p \exp(-\frac{m + n\theta}{RT}) (1 - \theta)$$

et si θ est petit devant l'unité, en posant $k = n/RT$, on a l'expression plus simple : $d\theta / dt = V_o \exp(-k\theta)$ qui est connue sous le nom d'équation d'Elovich. L'étude cinétique précise nécessite des surfaces rigoureusement nues qui ne sont pas toujours obtenues même à haute température et sous un vide de 10^{-6} Pa.

2°) Nucléation et germination

Si la pression est supérieure à la pression d'équilibre, on note une variation importante de poids en fonction du temps. Les différentes courbes obtenues ont été classées en quatre types par JACOBS et TOMPKINS (49).

Toutes ces courbes dérivent du "type a" (sigmoïde) ; elles se différencient par une période d'incubation moins longue (b), inexistante (c) ou par la présence de phénomènes secondaires pendant le temps d'induction (d).

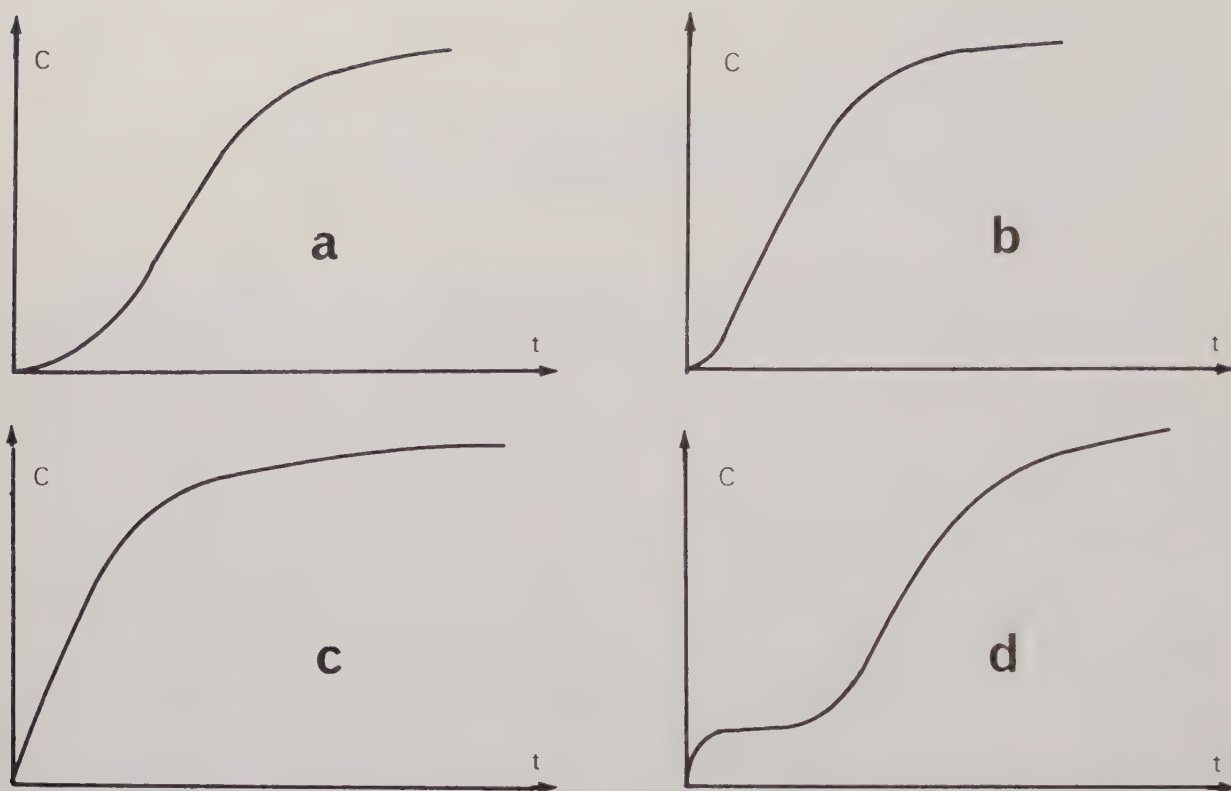


Fig. 1 - Les principaux types de thermogrammes

L'interprétation de la forme sigmoïdale ainsi que des observations microscopiques ont conduit à la notion de germes. On a établi des lois régissant leur formation (nucléation) et leur développement (germination) (49) (50). La période d'accélération, dite autocatalytique, est due au grossissement des germes existants et à la création de nouveaux germes par nucléation en chaîne. La période de ralentissement est due à la formation d'un film continu par imbrication de germes et terminaison des chaînes. On admet généralement que les germes à l'état potentiel sont localisés en des points de surface et constitués par les défauts superficiels du réseau. Les principaux défauts sont les imperfections chimiques (impuretés, non stoechiométrie) ou cristallographiques (lacunes, dislocations, ...). Mais on ne peut faire varier expérimentalement le

nombre de germes en modifiant la pression et la température. Aussi, sans pour autant négliger le rôle des défauts, BENARD (51) a proposé une autre interprétation des phénomènes de nucléation et de germination.

Après formation d'un film primaire polycristallin, des germes épitaxiaux prennent naissance et croissent latéralement pour constituer un film compact. La coalescence du film en germes peut être considérée d'une manière imagée comme une cristallisation au sein de la solution sursaturée constituée par ce film primaire. On observe ces phénomènes aux températures élevées et aux basses pressions. Si la température décroît ou si la pression augmente, on multiplie le nombre des germes et leur taille diminue, à la limite on obtient un film quasi continu.

B - PRINCIPALES LOIS CINÉTIQUES

Les différents processus élémentaires ont chacun leur vitesse propre. C'est le processus le plus lent qui détermine la vitesse globale de transformation. Cependant il est plus exact de dire que l'inverse de la vitesse globale est la somme des inverses des vitesses de chacun des processus. Pour une géométrie plane, c'est-à-dire une plaque semi-infinie, on classe les différentes lois en trois types : linéaire, parabolique et logarithmique. Une discussion des différentes lois logarithmiques a été faite par HURLEN (52). La loi logarithmique inverse s'applique seulement aux films minces et s'interprète par la théorie de MOTT et CAMBERA. Nous ne considérerons ici que les couches d'épaisseur notable. Toutes les lois que nous établirons concernent un ensemble de particules sphériques, identiques, de rayon r_0 .

Deux cas simples sont à considérer suivant que le processus 4 ou 3 contrôle la réaction.

1°) Déplacement de l'interface

On suppose que la vitesse de diffusion du gaz est très grande par rapport à la vitesse de réaction chimique et que cette dernière est proportionnelle à l'aire de l'interface B/A. C'est le cas où le coefficient d'expansion (ou rapport de Pilling Bedworth) est inférieur à l'unité. On pose

$$Z = \frac{\text{volume molaire B}}{\text{volume molaire A}} < 1.$$

La couche B formée ne recouvre pas complètement la surface A et laisse un libre passage au réactif G. L'intégration de l'équation différentielle : $dm/dt = -k_1 S_A$ donne :

$$F_1(C) = 1 - (1 - C)^{1/3} = -\frac{k_1}{r_o d_A} t \quad (I)$$

où m est la masse de corps A ayant réagi,
 C le degré d'avancement de la réaction ($C = m/m_\infty$)
 r_o le rayon de la particule sphérique à l'instant $t = 0$,
 d_A la masse volumique du solide A,
 S_A l'aire de l'interface A avec $S_A = (1 - C)^{2/3}$.

Cette équation a été proposée par MAMPEL (50). La cinétique est dite "d'ordre 2/3" car, par dérivation de l'équation (I), on obtient la relation $dC/dt = K(1 - C)^{2/3}$. D'après BARRET (53) ce n'est pas un ordre au sens de Van t'Hoff.

2°) Diffusion du gaz à travers la couche de produit formé

On suppose que la vitesse de réaction chimique est très rapide et que la cinétique de la réaction est limitée par le transfert de matière à travers la couche compacte ($Z > 1$, est une condition nécessaire mais non suffisante).

Le flux de matière obéit à la première loi de FICK :

$$J = 1/S \, dN/dt = -D \, \partial c / \partial r$$

J est le flux,
 N le nombre de molécules qui diffusent à travers la surface S ,
 r le rayon de la sphère limitée par la surface S ,
 D le coefficient de diffusion,
 t le temps
 c représente la concentration molaire de l'entité qui diffuse, mais on ne précise pas si c'est une diffusion moléculaire

ou ionique intergranulaire ou intracristalline. La relation de Fick reste encore valable même si anions et cations diffusent simultanément.

La deuxième loi de Fick exprime qu'il y a conservation de matière :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c$$

La solution de ces équations ne peut être trouvée que dans des cas particuliers.

a) Régime permanent

Le flux est conservatif ($dc/dt = 0$). L'intégration de ces équations a été faite par VALENSI (54) et conduit à l'expression :

$$F_{2,Z}(C) = \frac{Z}{Z-1} - (1-C)^{2/3} - \frac{1}{Z-1} \left[1 + (Z-1)C \right]^{2/3} =$$

$$\frac{2}{d_A} \frac{DH M_A}{r_o^2} t \quad (II)$$

$H = c_A - c_B$ différence entre les concentrations aux deux interfaces

M_A masse molaire de A .

Si Z tend vers l'unité, l'expression s'écrit :

$$F_{2,1}(C) = 1 - (1-C)^{2/3} - \frac{2}{3}C = \frac{2}{d_A} \frac{DH M_A}{r_o^2} t \quad (II \text{ bis})$$

b) Régime variable

Dans ce qui précède, on a supposé que les deux phases A et B étaient distinctes. Cependant dans certains cas le gaz peut être absorbé dans le réseau A en donnant des composés d'insertion ou de substitution plus ou moins stoechiométriques, la concentration ionique est variable le long du rayon et le flux n'est plus conservatif. L'analogie entre les lois de Fick et de Fourier permet de traiter le problème comme un transfert de chaleur dans une sphère plongée

au sein d'un milieu à température différente et constante. La solution proposée (55) est :

$$C = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(- \frac{\pi^2 n^2}{2} \frac{Dt}{r_o^2} \right) \quad (\text{III})$$

n est un entier positif.

ARONSON et ses collaborateurs (56) font remarquer qu'il est très difficile de faire une discrimination entre ces deux mécanismes à partir des seuls résultats expérimentaux des cinétiques. En effet pour C compris entre 0 et 0,7 les deux courbes correspondant aux équations (II bis) et (III) sont pratiquement confondues.

Signalons que VALENSI (54) a proposé une équation qui tient compte à la fois des processus 2, 3, 4. Le régime est permanent mais les conditions aux limites (c_A et c_B) dépendent des vitesses respectives des processus 2 et 4.

$$t = \frac{r_o}{V_A (Z-1) k_B} F_{1,Z}(C) + \frac{r_o^2}{2 V_A k_D} F_{2,Z}(C) + \frac{r_o}{V_A k_A} F_1(C)$$

En posant $F_{1,Z}(C) = \left[1 - (Z-1)C \right]^{1/3} - 1$, les fonctions F_1 et $F_{2,Z}$ ont été définies plus haut.

k_B est la constante de vitesse de la réaction externe (processus 2)

k_D la constante de vitesse du transfert de matière (processus 3)

k_A la constante de vitesse de la réaction interne (processus 4)

et $V_A = \frac{M_A}{dA}$.

Remarques :

1°) Si la vitesse de la réaction externe est très grande, l'équation précédente devient :

$$t = A F_1(C) + B/2 F_{2,Z}(C)$$

Cette expression pour une particule sphérique, est analogue à la loi parabolique complète que l'on obtient pour une plaque semi-infinie :

$$t = a e + b/2 e^2$$

où e est l'épaisseur de la couche B.

2°) Toutes ces lois supposent qu'on a un ensemble de particules identiques. Si l'échantillon est une poudre constituée de grains sphériques de différents rayons, ces lois ne sont pas vérifiées. Soit une loi cinétique $C_i = H(t, r_i)$ et f_i la fonction de distribution des rayons r_i , en définissant un avancement moyen :

$$\overline{C} = \frac{\sum f_i r_i^3 C_i}{\sum f_i r_i^3} \quad \text{et un rayon moyen} \quad \overline{r} = \left[\frac{\sum f_i r_i^3}{\sum f_i} \right]^{1/3}$$

nous n'avons pas la relation : $\overline{C} = H(t, \overline{r})$, sauf peut être pour des distributions particulières. Par exemple si la fonction H est la loi d'ordre 2/3, BARRET (57) a montré que la condition devait être :

$$\sum f_i r_i \cdot \sum f_i r_i^3 = \left(\sum f_i r_i^2 \right)^2$$

condition qui ne peut être satisfaite pour une distribution quelconque.

c) Autres mécanismes

1 - Diffusion dans les solides poreux

Dans tout ce qui précède nous avons considéré uniquement les processus 2, 3 et 4 et proposé des équations dans des cas limites simples. De plus le coefficient de diffusion D utilisé dans ces formules dépend de la température suivant la loi d'Arrhénius $D = D_0 \exp - E/RT$. En supposant rapide le transfert du gaz à la surface du solide B nous nous sommes placés dans le cas d'un régime chimique.

L'échantillon A est une poudre placée dans une nacelle. L'ensemble des grains empilés forme un lit fixe présentant une porosité intergranulaire. De plus, suivant la méthode de préparation de l'échantillon, chaque grain peut avoir une porosité interne. Si la réaction chimique et la diffusion dans la couche B sont rapides par

rapport à la vitesse de diffusion dans les pores, nous sommes dans le cas d'un régime de diffusion (53). L'étude de cette diffusion est compliquée et l'on doit tenir compte de l'ordre de grandeur du diamètre des pores par rapport au libre parcours moyen des molécules du gaz. Cette diffusion n'est pas activée et dépend peu de la température.

2 - D'autres complications peuvent affecter les lois classiques. La condition $Z \gg 1$ est nécessaire mais non suffisante. Supposons $Z \gg 1$ et la couche B adhérente à A mais non plastique, les tensions latérales dues à l'expansion en se libérant créent des fissures. La perméabilité de la couche dépend de la probabilité de création et d'obturation de ces fissures. Cette hypothèse a été développée par EVANS (58) pour interpréter une loi logarithmique directe et une loi asymptotique. Elle a été reprise par Mac NEESE (11) dans le cas de la réaction de l'hexafluorure d'uranium sur le fluorure de sodium.

Les résultats expérimentaux sont comparés à l'une des lois cinétiques simples établies. Mais il est très important de remarquer que même si l'on constate une bonne concordance des mesures avec une loi théorique, il n'est nullement prouvé qu'à l'échelle moléculaire, le mécanisme soit celui supposé pour établir la formule. Nous avons d'ailleurs noté la difficulté de distinguer les équations (II bis) et (III) qui découlent d'hypothèses totalement différentes.

C - INFLUENCE DE LA PRESSION

Comme généralement les vitesses mesurées sont indépendantes de la pression sauf lorsqu'elles sont très faibles, il semble qu'on néglige souvent de préciser l'influence de ce paramètre. Néanmoins cette étude peut apporter des informations intéressantes sur le mécanisme (59).

Deux remarques préliminaires doivent être faites :

- 1) Si la pression est égale à la pression P_0 d'équilibre, la vitesse est nulle. Si la pression est supérieure ou inférieure à P_0 , l'équilibre est déplacé dans un sens ou dans l'autre.

- 2) La chimisorption à la surface du solide A est une étape réactionnelle nécessaire et la vitesse doit dépendre de la concentration superficielle, qui suit par exemple la loi de Langmuir. C'est le cas des lois cinétiques linéaires, mais comme à partir d'une certaine pression, la saturation est très rapidement atteinte ($\theta = 1$), la vitesse devient indépendante de ce paramètre.

1°) Diffusion ionique

Dans ce cas les étapes sont : la chimisorption du gaz sur le solide B avec dissociation (processus 2), la diffusion des ions (processus 3), la réaction chimique des ions à l'interface B/A (processus 4).

L'équation de VALENSI tient compte à la fois de ces trois étapes :

$$t = C F_{1,Z} + B/2 F_{2,Z} + A F_1$$

a) L'étape la plus lente est la chimisorption du gaz à la surface B. Toutes les molécules adsorbées diffusent et réagissent instantanément, la surface externe est donc toujours nue ($\theta = 0$) et on a d'après l'équation d'Elovich : $v = a p \exp -k \theta = a p$. La vitesse est constante et proportionnelle à la pression. L'équation de VALENSI s'écrit d'ailleurs dans ce cas $t = C F_{1,Z}$. Expérimentalement on a constaté que des lois cinétiques paraboliques devenaient linéaire à très haute température et très basse pression.

b) L'autre cas limite est celui où la réaction externe est très rapide par rapport à la diffusion ionique. Dans ce cas il y a un régime permanent, tout site libéré par une diffusion interne est immédiatement réoccupé. La concentration superficielle étant constante ($\theta = 1$), la vitesse est indépendante de la pression.

Entre ces deux cas limites, la vitesse dépend du facteur $b p/1 + b p$.

En résumé, les lois cinétiques linéaires et paraboliques sont indépendantes de la pression, sauf aux très basses pressions où toutes ces lois cinétiques deviennent linéaires, et la vitesse proportionnelle à $b p/1 + b p$.

Signalons cependant que dans la théorie de Wagner si le composé B est un semi-conducteur du type n , la pression ne modifie pas la vitesse et si c'est un semi-conducteur p on a une relation du type : $v = K p^{1/n}$ avec $n > 1$ (par exemple l'oxydation du cuivre, du nickel, ...).

2°) Diffusion moléculaire

Dans ce cas les étapes sont : l'absorption du gaz (processus 2 et 3) et la réaction chimique des molécules à l'interface. L'absorption est un phénomène différent de l'adsorption. On peut en distinguer trois types (60) :

- 1 - Diffusion et adsorption le long des capillaires (phénomène non activé)
- 2 - Diffusion le long des joints de grain (phénomène activé)
- 3 - Pénétration du gaz dans le réseau A pour former une solution solide. Ce dernier cas est souvent observé par action de l'hydrogène, de l'azote, ... sur les métaux. La solubilité S dépend de la pression p , par exemple suivant une expression :

$$S = K p^{1/2} \exp (- A/RT)$$

Dans les deux autres cas, la vitesse doit dépendre du gradient de pression le long des capillaires ou des joints de grains.

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - PRINCIPES GENERAUX CONCERNANT LA MANIPULATION DES PRODUITS FLUORES

1°) Corrosion - Choix des matériaux - Passivation

Le fluor et le trifluorure de chlore sont des agents fluorants très réactifs, l'acide fluorhydrique est extrêmement corrosif surtout s'il est hydraté, enfin les hexafluorures de molybdène, de tungstène et d'uranium sont très sensibles à l'hydrolyse.

L'emploi de verre pyrex n'est convenable qu'aux basses températures et des traces d'humidité provoquent une attaque due à l'acide fluorhydrique. Dans le cas de UF_6 se développe le cycle de réactions suivant :



NGUYEN-HOANG-NGHI (61) a observé la formation d'un "voile blanc" ($\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) sur les parois en verre des balances du type Mac Bain. De plus l'emploi du verre nécessite celui de graisse pour les rodages et les robinets ; or même les graisses fluorées "Kel-F" sont attaquées par l'hexafluorure d'uranium.

De très nombreuses études sur la corrosion ont permis de retenir les matériaux suivants : l'acier inoxydable du type austénitique 18-10, le nickel, le monel 400 et les alliages d'aluminium (AG3 - AG5). A des températures supérieures à 200°C, le nickel et le monel doivent être choisis de préférence à l'acier inoxydable. Un traitement passivant par le fluor ou le trifluorure de chlore permet de limiter les effets de la corrosion par formation d'un film continu de fluorure. Lorsque l'appareillage est remis à l'air, il doit être soumis à un nouveau traitement fluorant ayant pour but de détruire l'eau chimisorbée et de reformer le film protecteur qui a pu être détérioré lors de la remise à l'air.

Les hexafluorures contiennent toujours des traces d'acide fluorhydrique. On élimine ce dernier par distillation (62) : le récipient contenant l'hexafluorure est maintenu à - 78°C, l'acide fluorhydrique se condense dans un piège à azote liquide. On purifie le trifluorure de chlore par passage du gaz sur une colonne de fluorure de sodium qui retient l'acide fluorhydrique.

2°) Conception et réalisation des appareillages

La réalisation des appareils est simplifiée par l'utilisation d'éléments standards. Ces éléments sont des vannes, tés, croix, coudes, soufflets de diamètres 10-20-30 mm, des pièges, pots, volumes de détente, colonnes... en monel. Ces derniers éléments sont raccordés par des joints métalliques (AG) serrés entre des brides à couteaux. Tout ce matériel a été mis au point par le service ESU du Département de Physico-Chimie du CEN de Saclay et il est commercialisé.

Nous avons utilisé d'autres types de vannes, en particulier des vannes à clapets en téflon (SELFA) et des vannes aiguilles ou pointeaux à siège en téflon (DAM). Elles permettent d'obtenir de faibles débits gazeux ou de basses pressions ou encore de vider une enceinte progressivement. Ces vannes sont montées en parallèle avec des vannes ESU à fort débit. Les appareils de conception particulière (enceintes réactionnelles, thermobalances) construits en nickel seront décrits plus loin.

Les différents éléments sont nettoyés et décapés avant le montage. La recherche des fuites au moyen d'un détecteur à hélium permet de vérifier l'étanchéité des appareils.

Un certain nombre de circuits annexes et notamment un ensemble distributeur de fluides, un ensemble d'élimination et de destruction et un groupe de vide, sont communs à tous les appareillages d'étude et représentés sur la figure 2.

a) Rampe d'alimentation

Elle comprend des bouteilles de faible contenance, une entrée de fluor et une entrée d'azote sec pour le balayage des appareils. Toutes les vannes sont doublées pour permettre le démontage d'une bouteille sans remise à l'air de toute la rampe.

b) Ensemble d'élimination et de destruction

On élimine les produits fluorés de trois manières :

- 1) Par un piège à azote liquide situé en amont de la pompe à vide.
- 2) Par destruction chimique sur une colonne de chlorure de calcium et de chaux sodée (63).
- 3) Par balayage à l'azote (la présence de culs de sac limite l'efficacité de ce mode d'élimination).

c) Groupe de vide

Le groupe de vide est classique et comprend :

- une pompe primaire à palettes.
- une pompe à diffusion de mercure.
- un piège à la température de l'azote liquide.

B - PREPARATION ET IDENTIFICATION DES COMPLEXES

1°) Enceintes réactionnelles

Le fluorure étudié est placé dans une nacelle de platine, qui est glissée à l'intérieur d'un tube de nickel horizontal. Ce chargement est effectué dans une boîte à gants remplie d'azote sec. Le tube, entouré d'un four électrique, est fixé à une rampe d'étude comprenant : une réserve d'hexafluorure, un manomètre et un capteur ECA pour la mesure précise des pressions. Tout cet ensemble, représenté sur la figure 3, est placé dans une étuve dont on fixe la

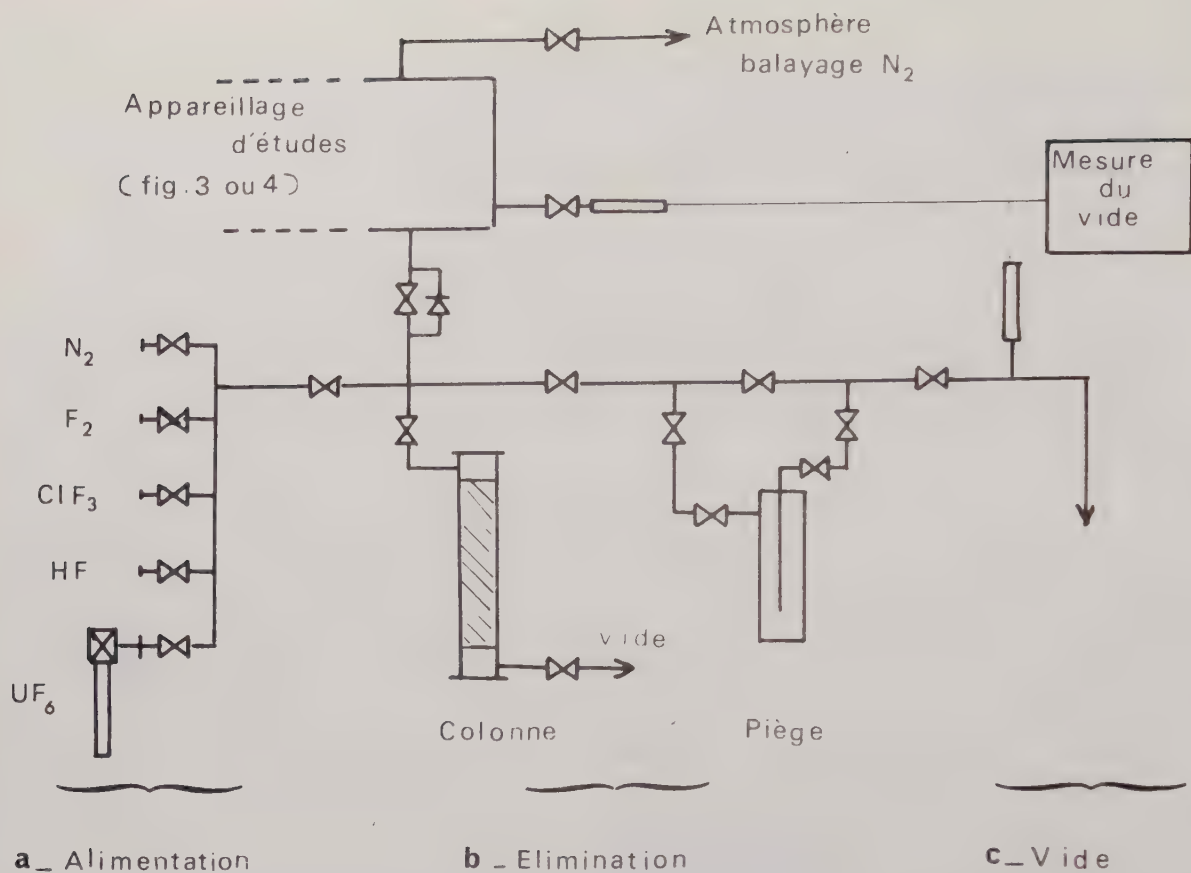


Fig. 2 _ Schéma de principe des circuits annexes

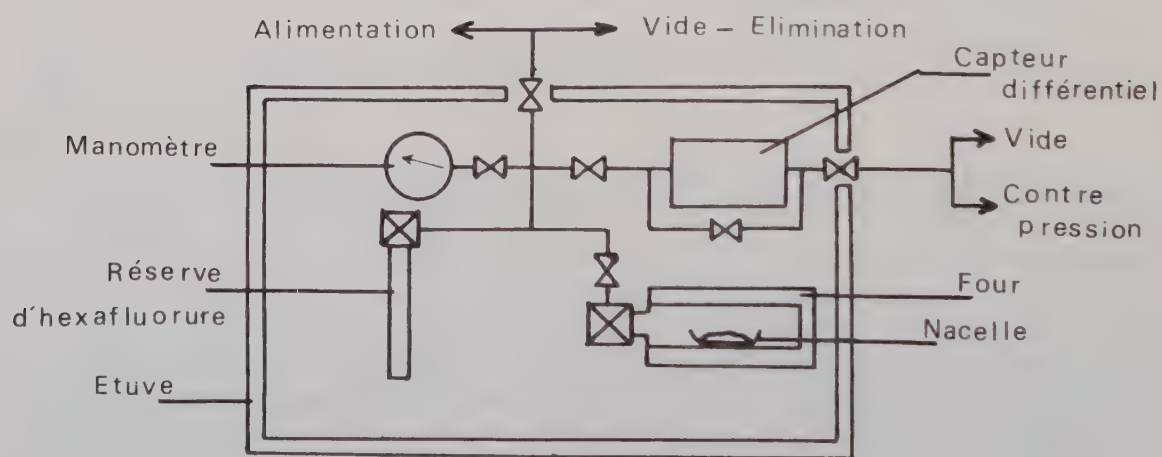


Fig. 3 - Enceinte réactionnelle

température afin d'obtenir la pression d'hexafluorure souhaitée. Le four électrique est bobiné de telle manière qu'il n'y ait pas de gradient de température dans la zone où est placée la nacelle. Après réaction sur le fluorure, on trempe le système et on dégaze l'enceinte réactionnelle. Le tube-four est ouvert dans la boîte à gants et, après pesée de la nacelle, on effectue les prises d'échantillons.

2°) Analyses chimiques

Les échantillons sont conservés dans un dessiccateur et pesés rapidement à l'air avant leur mise en solution. Les méthodes d'analyses sont classiques, nous rappelons brièvement le principe du dosage des différents éléments.

Dosage du manganèse

On oxyde la solution par le bismuthate et, après réduction par le sel de Mohr, on dose l'excès des ions ferreux par le permanganate de potassium.

Dosage du fluor

On effectue l'hydrodistillation de l'acide fluosilicique, obtenu par réaction de la solution perchlorique avec de la laine de silice. Le fluor est dosé par le nitrate de thorium avec le SPADNS comme indicateur.

Dosage de l'uranium total

En milieu basique en présence de persulfate on précipite le manganèse sous la forme de bioxyde. On évite la précipitation de l'uranate en complexant ce dernier par le carbonate. Ce complexe est détruit à chaud en milieu acide, puis, par addition d'ammoniaque, on précipite l'uranate d'ammonium. Le précipité est filtré, lavé et calciné et on pèse l'oxyde d'uranium U_3O_8 .

Dosage de l'uranium IV

En solution les composés d'uranium pentavalent se dismutent en U_{IV} et U_{VI} . Les solutions d'uranium IV s'oxydent à l'air et par chauffage. Après la mise en solution à froid dans l'acide sulfurique, on oxyde tout l'uranium IV par le chlorure ferrique. On dose les ions ferreux par le bichromate de potassium en utilisant le diphenylamine sulfonate de baryum comme indicateur.

3°) Diffraction des rayons X

La diffraction X constitue une méthode de choix pour suivre la nature des phases en présence dans certaines étapes des réactions et pour identifier les produits finalement obtenus. En particulier Debye-Scherrer qui permet de conserver l'échantillon dans une aiguille scellée et évite ainsi toute hydrolyse. Les aiguilles creuses en verre spécial de 0,5 mm de diamètre sont remplies sous boîte à gants et leurs extrémités sont fermées avec un peu de cire molle. On peut alors les sortir de la boîte à gants et les sceller à la flamme. Ces opérations sont délicates mais on décelle facilement une hydrolyse éventuelle au changement de couleur de l'échantillon.

On utilise une chambre Debye-Scherrer de 360 mm de circonférence et la radiation K_{α} du cuivre. On limite le fond continu, dû en particulier à la fluorescence, grâce à un filtre d'aluminium de 5/100 mm plaqué contre le film.

C - METHODE THERMOGRAVIMETRIQUE - DESCRIPTION D'UNE THERMOBALANCE POUR ATMOSPHERE FLUORANTE

Les réactions hétérogènes du type :



suivant l'avancement de la réaction en fonction des différents paramètres : temps, température et pression. Dans le cas de gaz tels que les hexafluorures, pour limiter l'influence des parois, une méthode gravimétrique est préférable à une méthode manométrique.

1°) Principe

Le principe de la thermobalance métallique utilisée (64) est celui de la balance de Mac Bain. Les variations de poids sont déterminées par la mesure de l'allongement d'un ressort moyen

d'un cathétomètre. L'enceinte étant métallique, les visées d'un repère solidaire de la suspension sont effectuées à travers une fenêtre en fluorine. On compense les variations de cote de ce repère à l'aide d'une vis micrométrique qui déplace l'extrémité supérieure du ressort.

2°) Description

L'ensemble comprend :

- a) Un ressort de forme cylindrique en fil "d'elinvar".
"L'elinvar" est un alliage dont le module d'élasticité est pratiquement indépendant de la température. L'elinvar présente une bonne tenue à la corrosion en-dessous de 100°C. Nous avons vérifié qu'après une série de manipulations en atmosphère fluorante, le coefficient du ressort n'avait pas varié.

Les caractéristiques d'un ressort sont :

Diamètre du fil : 15/100 mm

Rayon de giration : 20 mm

Nombre de spires : 60

Coefficient : 0,90 mg/mm

Charge limite : voisine de 500 mg.

Le fil est bobiné sur une matrice cylindrique, il est recuit dans un courant d'hydrogène à 700°C pendant deux heures.

- b) Un système mécanique de déplacement du ressort constitué par une vis micrométrique et un soufflet. La vis micrométrique a un pas 1 mm et la lecture du déplacement s'effectue comme sur un palmer, le tambour étant gradué en 1/100 mm. Le soufflet permet une translation de 80 mm d'amplitude tout en assurant l'étanchéité du système.
- c) Une nacelle de platine contenant l'échantillon.
- d) Des liaisons en fils de nickel.
- e) Deux fenêtres en fluorine permettant les visées. Leur étanchéité est obtenue par écrasement d'une bague téflon sur une portée conique.

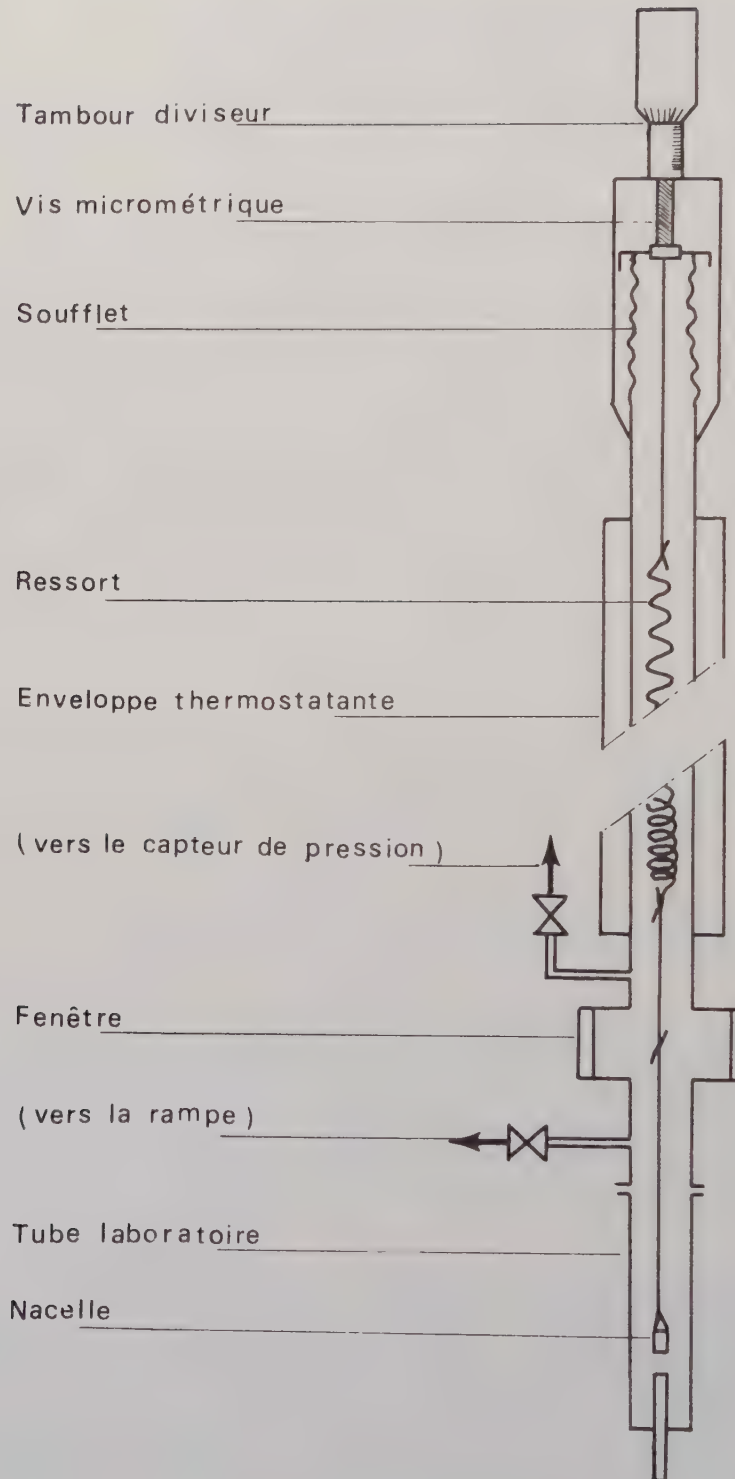


Fig. 4 — Schéma de la thermobalance métallique

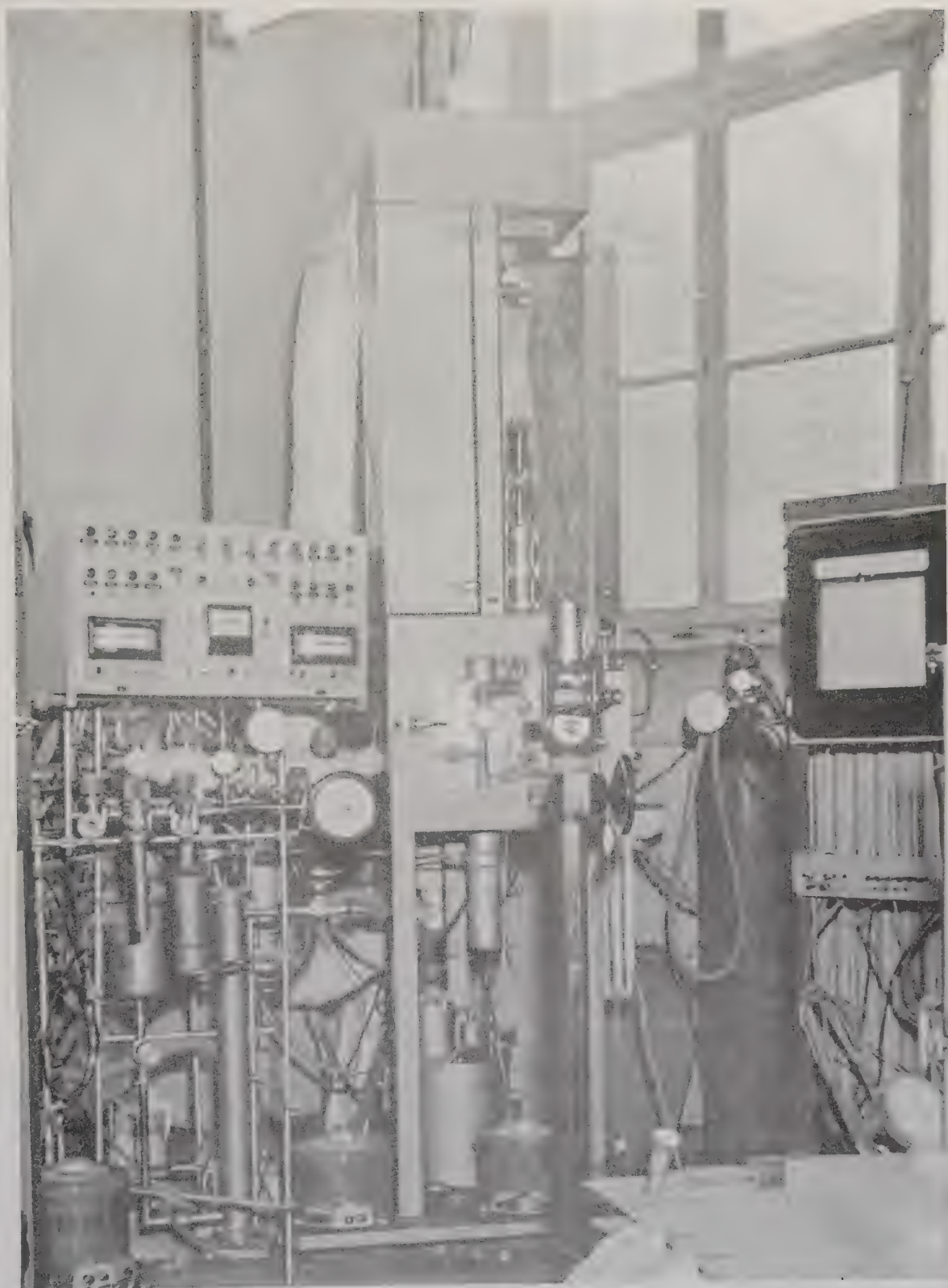


Fig 5 . Thermobalance métallique .

La figure 4 schématise la disposition de ces différents éléments. L'appareillage comprend également un capteur de pression (ECA 0 - 10 Torr) et des vannes d'introduction pour les gaz. L'ensemble est placé dans une cage thermostatée, où un circuit d'air assure l'homogénéité de la température. Une circulation d'huile provenant d'un thermostat permet de stabiliser la température du ressort et du tube laboratoire à des valeurs comprises entre 30 et 100°C. Dans ce cas, la balance est rigoureusement isotherme. Pour des températures supérieures à 100°C, un four électrique entourant le tube laboratoire est alimenté au moyen d'un autotransformateur, sous une tension convenable suivant la température désirée. La mesure de la température est effectuée à l'aide d'un thermocouple introduit dans un doigt de gant situé dans l'axe du tube. Un étalonnage préalable permet de connaître la corrélation entre la température mesurée et la température réelle au niveau de la nacelle. Lorsque le tube laboratoire est chauffé par le four électrique, toutes les autres parties de la balance sont portées à 70°. On limite les courants de convection qui se manifestent de façon sensible à des pressions notables, en plaçant un diaphragme au niveau du tube laboratoire. La partie inférieure de la balance est constituée par une lourde semelle qui assure la stabilité de l'appareil. Trois vis permettent le réglage de la verticalité de l'ensemble.

3°) Précision des mesures

Pour un cathétomètre au 1/100 mm, l'écart type mesuré est de 1,5/100 mm. Mais dans une étude cinétique, le déplacement du vernier introduit une nouvelle erreur. La détermination de toutes les erreurs aléatoires est délicate et bien souvent subjective. L'erreur quadratique moyenne est calculée à partir d'une expérience par la méthode d'YVON (65) : $\sigma = 2,1/100$ mg. Au seuil de signification de 1 %, l'erreur absolue est donc inférieure à 5,5/100 mg.

4°) Passivation

La passivation de la thermobalance ne peut être effectuée quand l'échantillon de MnF_2 est en place car ce dernier se transformerait en MnF_3 . Aussi a-t-on adopté le protocole suivant :

- la nacelle étant remplacée par une charge neutre, on effectue la passivation par ClF_3 .
- la prise d'échantillon de MnF_2 , placée dans la nacelle, est pesée au moyen d'une balance analytique de précision.

- on remplit l'enceinte de la balance par de l'azote sec. Le tube laboratoire étant retiré, un débit d'azote évite au ressort le contact de l'air.
- la nacelle est mise en place et l'échantillon dégazé. Cette manière de procéder, sans supprimer complètement les prises de poids parasites, limite considérablement celles-ci. Plusieurs essais "à blanc" en adoptant le même protocole nous ont montré la nécessité des précautions prises. On établit des courbes de correction : prise de poids parasite en fonction du temps. Les corrections relativement importantes du début de la réaction, deviennent très faibles par la suite. Par exemple à 188° au bout de 32 heures cette prise de poids ne représente que 1 % du poids global d'hexafluorure d'uranium fixé. Ce "rinçage" au trifluorure de chlore a en outre l'avantage de désorber l'hexafluorure d'uranium des parois. On évite ainsi le risque d'une pollution de l'échantillon au cours du dégazage.

D - METHODES D'ETUDE DE LA TEXTURE DU PRODUIT DE DEPART

1°) Surface spécifique

La détermination de la surface spécifique est effectuée par la méthode BET. L'isotherme d'adsorption d'azote au voisinage de la température d'ébullition de l'azote liquide obéit à l'équation de Brunauer, Emmett et Teller pour des pressions relatives p/p_0 comprises entre 0,05 et 0,35.

$$q = q_m \frac{C p}{(p_0 - p) \left[1 + (C - 1) p/p_0 \right]}$$

avec q quantité adsorbée sous la pression
 q_m quantité correspondant à une couche monomoléculaire,
 p_0 pression de condensation à la température de l'isotherme.

En utilisant la forme linéaire de cette équation, on détermine q_m et connaissant l'aire de la molécule d'azote ($16,2 \text{ \AA}^2$) on en déduit la surface de l'échantillon.

Pour la détermination de l'isotherme d'adsorption nous avons choisi la méthode pondérale et employé la balance Ugine-Eyraud.

2°) Mesure de la porosité

Nous avons aussi déterminé la répartition des rayons de pores par la méthode BJH . Le calcul est effectué à partir des valeurs données de PIERCE et HALSEY.

CHAPITRE IV

ACTION DES HEXAFLUORURES D'URANIUM, DE TUNGSTENE ET DE MOLYBDENE SUR LES FLUORURES DE MANGANESE (II) et (III)

A - ACTION DE L'HEXAFLUORURE D'URANIUM SUR LES FLUO- RURES DE MANGANESE

Les premiers essais, effectués entre UF_6 et MnF_3 ou UF_6 et MnF_2 à haute température, nous ont montré qu'il existait plusieurs produits de réaction. Par la suite, les études conduites dans différents domaines de température permirent de préparer chaque phase séparément.

1°) Formation d'un composé d'addition : $\text{Mn}_5\text{U}_3\text{F}_{28}$ entre
200 et 300°C

a) Préparation et identification

Si, dans une enceinte réactionnelle, on fait agir l'hexafluorure d'uranium sur le fluorure manganeux, chauffé à 200-300°C, on observe une très importante augmentation de poids et la masse solide initialement blanc-rosé se colore en brun. Les produits obtenus sont très hygroscopiques et deviennent verts à l'air. Lorsqu'on met le produit dans un acide fort (acide nitrique par exemple), la masse brune devient instantanément verte et se dissout en donnant une solution jaune clair. Il y a accord entre l'analyse chimique et les pesées effectuées dans la boîte à gants. Par exemple, pour la préparation

faite à 200°C pendant 770 heures, les résultats sont :

- Poids de MnF_2 (dégazé à 400°C) : 3,70 g

- Poids du produit après réaction : 9,51 g

ce qui correspond à un rapport molaire U/Mn de 0,388 en admettant une réaction d'addition.

L'analyse chimique donne :

$\text{Mn}\% = 24,2$; $\text{U}\% = 39,8$; $\text{F}\% = 31,9$; $\text{U}_{\text{IV}}/\text{U}_{\text{total}} = 0,0$;

soit un rapport U/Mn de 0,380.

L'absence d'ion U_{IV} dans la solution laisse penser que tout l'uranium du produit formé est à l'état 6 et que l'on a affaire à un complexe de formule $(\text{MnF}_2, x \text{UF}_6)$. En effet, lorsqu'un composé d'uranium pentavalent est mis en solution, le dosage des ions U_{IV} montre que le rapport $\text{U}_{\text{IV}}/\text{U}_{\text{total}}$ est de 0,50 (cf supra p. 41).

Le tableau IV résume les conditions et les résultats de plusieurs préparations :

Tableau IV - Action de l' UF_6 sur MnF_2 de 200 à 300°C

t°C	Pression en 10^3 pascals	Temps en heures	Rapport U/Mn
200	10,7	770	0,388
250	0,5	500	0,307
250	10,7	200	0,197
250	10,7	190	0,351
300	(173	(700	0,479
	53	+ 670	0,607
300	(13	(300	0,412
	13	+ 300	0,597
300	(67	(170	0,599
	107	+ 160	0,605

Le rapport U/Mn dépend de nombreux facteurs (pression, température, temps de contact, frittage du produit de départ, etc...) que nous étudierons au chapitre suivant. Notons dès à présent que dans certaines préparations le produit de la réaction est une masse dure mais friable. Dans ces cas, les manipulations sont interrompues pour effectuer un broyage et une pesée.

Les produits obtenus dans cette gamme de température ont tous le même diagramme de diffraction X (tableau V) et l'on observe une disparition progressive des raies caractéristiques de MnF_2 pour des valeurs croissantes du rapport molaire U/Mn.

Dans tous ces résultats, on constate :

- 1) La reproductibilité du rapport U/Mn voisin de 0,6, pour trois essais distincts.
- 2) Aucune modification significative de ce rapport lorsqu'on double le temps de contact (0,599 pour 170 heures et 0,605 pour 330 heures).
- 3) La disparition totale des raies de MnF_2 lorsque le rapport molaire est voisin de 0,6.
- 4) Dans l'intervalle 0,197 - 0,600 du rapport U/Mn, la présence de toutes les raies propres à la nouvelle phase et l'absence des raies d'un deuxième complexe (voir tableau VI).
- 5) L'absence d'ions U_{IV} dans la solution. Aussi, sans exclure en toute rigueur la possibilité d'une réaction d'oxydo-réduction en solution, il semble très probable que tout l'uranium est à l'état + 6 et par suite le manganèse à la valence + 2.

La phase nouvelle obtenue serait donc un complexe d'addition de composition : $(\text{MnF}_2, 0,6 \text{ UF}_6)$ nous le désignerons par la

formule $\text{Mn}_5\text{U}_3\text{F}_{28}$ ou encore $\text{Mn}_5^{\text{II}}\text{U}_3^{\text{VI}}\text{F}_{28}$.

b) Diagramme Debye-Scherrer

Certains diagrammes de poudre de ce nouveau produit ont été réalisés avec un étalon interne de nitrate de plomb, dont le paramètre est connu ($a = 7,85675 \text{ \AA}$). Ce qui permet de déterminer les distances réticulaires d avec le maximum de précision.

On évite ainsi les erreurs systématiques dues en particulier à l'adsorption, assez sensibles aux petits angles.

Tableau V - Diagramme Debye-Scherrer de $\text{Mn}_5\text{U}_3\text{F}_{28}$

d (Å)	I	d (Å)	I
4,81	tF	2,53	tf
3,73	f	2,41	f(D)
3,61	tF	2,38	f(D)
3,50	m(L)	2,185	tf
3,34	tf(D)	2,132	m(D)
3,31	ttf(D)	1,914	m(L)
2,88	tf	1,864	F(L)
2,77	tf	1,805	F(L)

Signification des abréviations : F, forte ; m, moyenne ; f, faible ; L, large ; D, diffuse ; t, très.

c) Masse volumique

La masse volumique de ce composé a été déterminée par pycnométrie au benzène à 20°C ; elle est de 4,13 g. cm⁻³.

Le produit est broyé avant d'être placé dans le pycnomètre. On effectue un vide partiel pour éliminer les bulles d'air qui adhèrent à la poudre, ou l'air emprisonné dans les pores. On n'observe aucune variation du volume du liquide déplacé quand le produit est laissé 24 heures dans le benzène : il est donc insoluble.

d) Courbe d'équilibre

La réaction d'addition est réversible :



D'après la règle des phases, le système est univariant. Il existe donc une relation entre la pression et la température.

La détermination de la courbe d'équilibre est faite directement, par mesure, soit de la pression de décomposition, soit de la pression de formation. On utilise l'enceinte réactionnelle en lui adjoignant un capteur de pression (ECA 0-10). La quantité d'échantillon est assez importante et les volumes suffisamment faibles pour que la réaction de formation ou de décomposition puisse être suivie par variation de pression. Les équilibres sont atteints au bout de temps très longs. De plus, à basse température, les pressions d'équilibre sont extrêmement faibles, aussi les sorptions de l'hexafluorure d'uranium sur les parois peuvent fausser les mesures de pression. Entre plusieurs déterminations on ne retient que les valeurs reproductibles. C'est par une méthode analogue que KATZ (13) a déterminé les pressions d'équilibre des complexes $\text{Na}_2\text{M}'\text{F}_8$ et $\text{NaM}'\text{F}_7$ avec $\text{M}' = \text{U}, \text{Mo} \text{ ou } \text{W}$.

Sur le diagramme de la figure 6, on porte le logarithme de la pression (exprimée en millimètre de mercure) en fonction de l'inverse de la température absolue. Les points sont alignés et on obtient la relation :

$$\log_{10} p_{\text{mm}} = 8,35 - 4,64 \cdot 10^3/T$$

En négligeant les variations des capacités calorifiques, la relation précédente s'écrit :

$$RT \log_e P = - RT \log_e K_p^{\circ} = + \Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T \Delta S_T^{\circ}$$

P est exprimé en atmosphère.

La variation d'enthalpie est : $\Delta H^{\circ} = - 21,2 \text{ kcal mole}^{-1}$

et la variation d'entropie : $\Delta S^{\circ} = - 25,0 \text{ u. e.}$

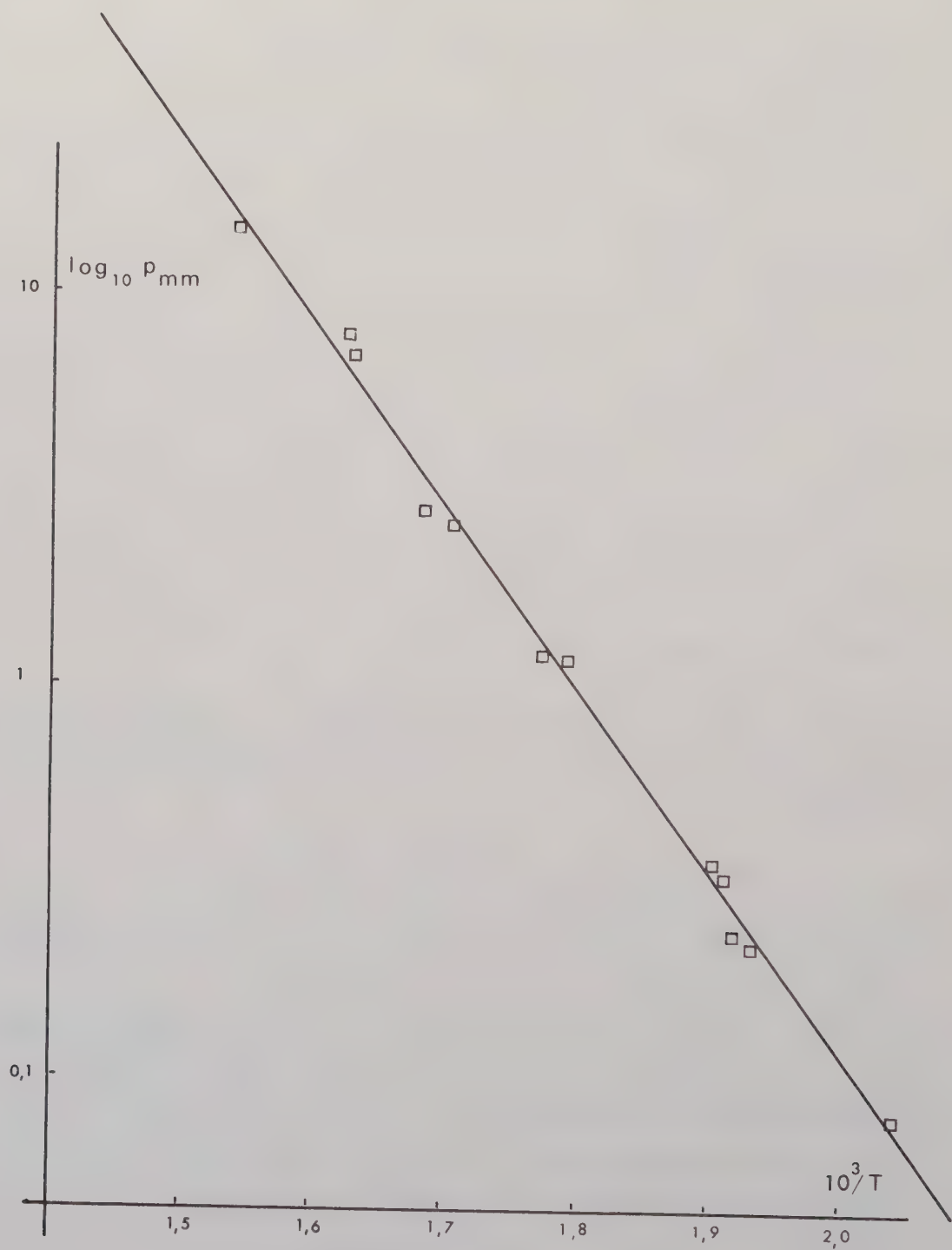


Fig. 6 - Pression d'équilibre - $\text{Mn}_5\text{U}_3\text{F}_{28}$

Nous avons vérifié grossièrement la validité de la courbe extrapolée à 400°C. A cette température, la pression d'équilibre serait de 28,1 mm de mercure. Nous portons le fluorure de manganèse à 400°C sous une pression de 17,7 mm de mercure. Au bout de 72 heures de contact, l'augmentation de poids n'est pas significative (rapport molaire U/Mn inférieur à 0,05) et le produit garde sa coloration de départ. Donc dans ces conditions de température et de pression en accord avec la courbe d'équilibre, il n'y a pas de réaction.

Nous pouvons rapprocher ce résultat de celui obtenu par KATZ avec le fluorure de sodium. Pour la réaction réversible :



l'équation de la courbe d'équilibre est : $\log_{10} p_{\text{mm}} = 9,25 - 4,18 \cdot 10^3/T$

soit une variation d'enthalpie $\Delta H = -19,1 \text{ kcal.mole}^{-1}$.

La première valeur proposée par CATHERS était de $-23,2 \text{ kcal.mole}^{-1}$.

2°) Formation d'un autre composé

A des températures supérieures à 300°C, on observe la formation d'un second composé brun. Mais les préparations sont délicates car on ne peut augmenter la température au-delà d'une certaine limite. Il se produit en effet une réaction de décomposition avec perte de fluor qui sera précisée ultérieurement. La température choisie est de 325°C. La vitesse de réaction étant extrêmement faible les temps de contact sont très longs.

Un essai a été fait dans les conditions suivantes :

- température : 325°C
- pression : $1,33 \cdot 10^4 \text{ Pa}$
- temps : 1 400 heures

On obtient une masse de couleur brune et de rapport molaire U/Mn = 1,16, déterminé par pesée de la nacelle en boîte à gants. Conservé dans de mauvaises conditions, ce produit s'est hydrolysé (coloration verte). On a effectué cependant un diagramme Debye-Scherrer.

Tableau VI - Diagramme Debye-Scherrer de (MnF_2 , 0,86 UF_6)

Comparaison avec $\text{Mn}_5^{\text{II}} \text{U}_3^{\text{VI}} \text{F}_{28}$

Complexe obtenu à 325 °C		$\text{Mn}_5^{\text{II}} \text{U}_3^{\text{VI}} \text{F}_{28}$	
d Å	I	d Å	I
4,92	m		
4,79	tF	4,81	tF
4,48	f		
4,11	m		
4,00	tF		
		3,73	f
3,60	tF	3,61	tF
3,50	m (L)	3,50	m (L)
		3,34	tf (D)
		3,31	tff (D)
2,87	m (L)	2,88	tf
		2,77	tf
		2,53	tf
		2,41	f (D)
2,39	m (L)		
		2,38	f (D)
		2,185	tf
2,130	f (L)	2,132	m (D)
2,041	m		
2,000	f		
1,906	m (L)	1,914	m (L)
1,861	m	1,864	F (L)
1,826	tf (D)		
1,803	F	1,805	F (L)

Essayant de reproduire cette manipulation dans les mêmes conditions, nous n'avons obtenu qu'un rapport U/Mn de 0,864. Le diagramme de diffraction X de cette deuxième préparation est identique à celui du produit apparemment hydrolysé. Ce qui tend à prouver que l'hydrolyse n'est que superficielle et n'affecte pas d'une manière sensible le diagramme Debye-Scherrer.

Le tableau VI, diagramme Debye-Scherrer relatif à cette dernière préparation, contient toutes les raies du composé $\text{Mn}_5\text{U}_3\text{F}_{28}$ et de nouvelles raies qui ne peuvent s'expliquer que par la présence d'une nouvelle phase. Nous avons affaire à un mélange et par suite nous n'avons pas pu déterminer la composition de cette nouvelle phase.

3°) Formation d'un composé d'uranium pentavalent à haute température

a) Essais préliminaires

En chauffant MnF_2 à 450°C , sous une pression de $10,7 \cdot 10^3$ Pa d'hexafluorure d'uranium pendant 120 heures, on obtient une masse solide d'aspect hétérogène : une partie est brune, l'autre est jaune orangé. L'analyse chimique de la fraction jaune orangé donne :

$$\text{Mn}\% = 19,4 \quad ; \quad \text{U}\% = 53,3 \quad ; \quad \text{F}\% = 31,8 \quad ; \quad \text{U}_{\text{IV}}\% = 23,3 ;$$

soit une composition approximative : $\text{MnU}_{0,62}\text{F}_{51}$. Le diagramme Debye-Scherrer présente à côté des raies caractéristiques de MnF_2 (très faibles) une nouvelle série de raies. Le diagramme de diffraction X de la partie brune est compliqué mais on identifie au moins un mélange de cette nouvelle phase et $\text{Mn}_5\text{U}_3\text{F}_{28}$.

Cette manipulation a été reproduite dans des conditions identiques (450°C - $10,7 \cdot 10^3$ Pa - 140 heures) en effectuant un broyage pour homogénéiser l'échantillon. La masse obtenue est jaune orangé. L'analyse chimique est plus correcte car les prises d'échantillons sont plus homogènes.

Les résultats sont les suivants :

$$\text{Mn}\% = 20,4 \quad ; \quad \text{U}\% = 51,6 \quad ; \quad \text{F}\% = 29,9 \quad ; \quad \text{U}_{\text{IV}}\% = 23,6.$$

D'où une composition approximative $\text{MnU}_{0,55}\text{F}_{48}$. Le rapport de la masse du fluorure manganoux à la masse du produit de réaction est égal à 0,336. La valeur de ce même rapport déduit des pesées avant et après réaction est de 0,317. L'accord entre les deux déterminations est de $\pm 3\%$. On remarque que dans les deux cas la majeure partie de l'uranium serait pentavalent. Le produit mis dans un acide fort devient vert et donne une solution vert clair qui vire au jaune clair soit par abandon de la solution à l'air, soit par chauffage. Ce changement de coloration de la solution est caractéristique de l'oxydation des ions U_{IV} en U_{VI} .

b) Préparation

A la suite de ces premiers essais, le four de l'enceinte réactionnelle a été rebobiné et réétalonné pour obtenir une bonne homogénéité de la température dans la zone où se trouve la nacelle.

t°C	p en 10^3 Pa	temps de contact cumulé en heures	couleur	augmentation de poids en %
384	15,2	60	marron	153,3
"	"	100	jaune	204,6
"	"	140	jaune	263,0
"	"	200	jaune-orangé	424,3

A l'accroissement de 424,3 % correspond un produit de composition $(\text{MnF}_2, 1,18 \text{ UF}_5)$. Le diagramme de diffraction X (tableau VII) est encore dépouillé avec le maximum de précision grâce à un étalon interne de nitrate de plomb.

Tableau VII - Diagramme Debye-Scherrer de $(\text{MnF}_2, 1,18 \text{ UF}_5)$

$d (\text{\AA})$	I	$d (\text{\AA})$	I
5,11	m	2,27	f
4,58	F	2,13	tf
4,15	m	2,074	f
3,61	tF	2,044	m
3,10	f (D)	1,971	m
2,84	f	1,874	f
2,73	m	1,861	m
2,65	f	1,722	m
2,63	tf	1,615	f
2,55	f	1,606	m
2,48	m	1,594	f (L)
2,40	f	1,552	m (L)
2,29	m		

Remarques :

1) Aux températures supérieures à 300°C , nous avons noté la présence de fines aiguilles bleues se formant en dehors de la zone chauffée par le four. Ces aiguilles bleues deviennent vertes (même en boîte à gants) et le diagramme de diffraction X correspond à $\alpha - \text{UF}_5$. Nous interpréterons la formation du pentafluorure d'uranium de la façon suivante. Le tube-four, passivé par le trifluorure de chlore est soumis à une série de cycles thermiques. La couche protectrice de fluorure de nickel se brise, ce qui permet à la réaction : $\text{Ni} + \text{UF}_6 \longrightarrow \text{NiF}_2 + \text{UF}_4$ de se développer. Or dans nos conditions de température et de pression, nous avons, d'après le diagramme d'AGRON, la réaction : $\text{UF}_4 + \text{UF}_6 \longrightarrow 2 \alpha - \text{UF}_5$. Le penta-

fluorure d'uranium ayant une tension de vapeur non négligeable à ces températures distille et se dépose dans une région froide. Il faut remarquer que le produit se trouvant dans la nacelle n'est pratiquement pas souillé par α - UF_5 , ainsi qu'en témoigne l'absence des raies caractéristiques dans les diagrammes de diffraction.

2) Lorsqu'on chauffe sous vide à haute température le produit d'addition ($\text{Mn}_5\text{U}_3\text{F}_{28}$), on obtient une masse solide jaune. Le diagramme Debye-Scherrer indique la présence simultanée de MnF_2 et (MnF_2 , 1, 18 UF_5). Il est donc nécessaire d'opérer sous pression d'hexafluorure d'uranium pour rétrograder l'équilibre des composés d'addition, qui sont des étapes intermédiaires de la réaction.

On peut alors écrire :



4°) Action de l'hexafluorure d'uranium sur le fluorure manganique

L'action de l'hexafluorure d'uranium sur le fluorure manganique a été étudiée à température croissante. De la température ambiante jusqu'à 270°C il n'y a pas de réaction chimique (chapitre V, p. 110).

L'évolution de la réaction de 240° à 450°C est suivie par les diagrammes de diffraction X des différentes préparations (tableau VIII).

Tableau VIII

Essai n°	t °C	P en 10^3 Pa	temps	couleur
1	240	10,7	85	lie de vin
2	240	"	170	lie de vin
3	290	"	240	lie de vin
4	410	"	120	lie de vin et jaune
5	425	"	130	brun - jaune
6	450	"	100	jaune - orangé

Au-dessous de 425 °C, l'interprétation des diagrammes est difficile, car en plus des raies caractéristiques de MnF_3 , les nouvelles raies sont peu contrastées. On ne peut exclure la présence de $\text{Mn}_5\text{U}_3\text{F}_{28}$ et de la phase obtenue avec MnF_2 à 325 °C (tableau VI). Mais certaines raies restent inexpliquées, il est possible qu'il existe des complexes plus ou moins stable du type :



A 425 °C, les raies correspondantes à $\text{MnF}_2, 1,18 \text{UF}_5$ apparaissent.

Enfin pour la dernière préparation, le diagramme Debye-Scherrer est rigoureusement identique à celui de la préparation de $\text{MnF}_2, 1,18 \text{UF}_5$ décrite au paragraphe précédent (tableau VII). En particulier on note la disparition totale des autres raies trouvées dans les préparations n° 1 à 5. L'analyse chimique confirme ce résultat, nous avons :

$$\text{Mn}\% = 11,5 \quad ; \quad \text{U}\% = 57,2 \quad ; \quad \text{F}\% = 30,5 \quad ; \quad \text{U}_{\text{IV}}\% = 22,4$$

On peut écrire la formule $\text{MnU}_{1,14}\text{F}_{49}$ ou encore approximativement $(\text{MnF}_2, 1,2 \text{UF}_5)$ que nous désignerons par $\text{Mn}_5^{\text{II}}\text{U}_6^{\text{V}}\text{F}_{40}$.

On sait que MnF_3 n'est pas stable et que chauffé sous vide, il donne MnF_2 . Il est donc logique qu'à haute température MnF_2 et MnF_3 donnent avec UF_6 le même produit final.

5°) Préparation de $(\text{MnF}_2, 1,2 \text{UF}_5)$ par réaction

solide-solide

Les complexes d'uranium hexavalent ne sont pas stables et sont susceptibles de donner à haute température des complexes d'uranium pentavalent. C'est ainsi que MARTIN et ses collaborateurs ont préparé NaUF_6 et CATHERS Na_3UF_8 . Ces deux complexes peuvent être obtenus directement par action de UF_5 sur NaF .

Nous avons essayé de préparer de la même manière notre composé d'uranium pentavalent. L'enceinte réactionnelle est tout d'abord utilisée pour fabriquer $\alpha - \text{UF}_5$. Les conditions de

température et de pression sont telles (250°C - 950 mm de mercure) que, conformément au diagramme d'AGRON, nous avons exclusivement la réaction :

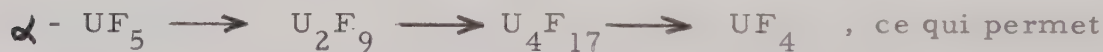


Nous mélangeons intimement par broyage les deux solides MnF_2 et $\alpha - \text{UF}_5$ dans des proportions correspondant à la composition, c'est-à-dire que le rapport molaire UF_5/MnF_2 est de 1,2 . Ce mélange est porté à 400°C sous vide. Au bout d'une centaine d'heures le système est trempé et l'enceinte réactionnelle est ouverte dans la boîte à gants. La masse solide initialement grise est devenue orange, légèrement verte en surface. Le diagramme Debye-Scherrer indique la présence de trois phases :



La présence de $\alpha - \text{UF}_5$ montre que la réaction n'est pas totale

A 400°C sous vide nous avons des réactions secondaires :



d'interpréter la présence des raies correspondant à UF_4 ou U_4F_{17} .

Cependant nous avons sans équivoque possible la réaction :



En toute rigueur il est possible qu'on n'ait pas affaire à une réaction solide-solide. En effet, UF_5 ayant une faible tension de vapeur, des phénomènes d'évaporation-condensation peuvent avoir lieu, ce qui d'ailleurs ne peut que favoriser la réaction.

De toute façon, cette méthode de préparation confirme bien l'existence du complexe d'uranium pentavalent, déjà préparé par deux autres voies.

B - ACTION DES HEXAFLUORURES DE TUNGSTENE ET DE MOLYBDENE SUR LE FLUORURE DE MANGANESE (II)

Deux séries d'essais ont été effectués avec chacun des hexafluorures suivant une réaction du type gaz-solide. Les deux tableaux résument les conditions opératoires, nous n'observons ni changement de coloration, ni variation sensible de masse.

Tableau IX - WF_6 / MnF_2

n°	t°C	10^3 Pa	temps heures	variation de poids %
1	220	130,7	192	-
2	206	130,7	576	0,02
3	146	226,7	240	0,78

Tableau X - MoF_6 / MnF_2

n°	t°C	10^3 Pa	temps en heures	variation de poids %
1	192	46,7	15	0,0
2	256	53,3	15	0,0
3	330	186,7	20	0,0

Dans les conditions de température et de pression indiquées le fluorure de manganèse (II) ne semble pas réagir avec les hexafluorures de tungstène et de molybdène.

C - DISCUSSION DES RESULTATS

Lorsqu'on regroupe les résultats obtenus pour le système MnF_2/UF_6 , on remarque une grande similitude avec ceux publiés par différents auteurs pour le système NaF/UF_6 .

Complexe d'uranium hexavalent

$$\log_{10} p_{\text{mm}} = 8,35 - 4,64 \cdot 10^3/T$$



$$\log_{10} p_{\text{mm}} = 9,25 - 4,18 \cdot 10^3/T$$

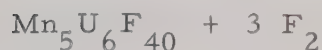
Existence d'un deuxième complexe de composition non déterminée



$$\log_{10} p_{\text{mm}} = 11,06 - 3,48 \cdot 10^3/T$$

Complexe d'uranium pentavalent :

Complexes d'uranium hexavalent $\rightarrow$



* Martin et Cathers admettaient la formule Na_3UF_9



Il semble que la formation des fluoro-uranates ne se limite pas seulement aux alcalins. Cette formation est possible avec certains métaux de transition, en particulier le manganèse et le fer (32). Dans ce dernier cas, il existe un complexe de formule

$(\text{FeF}_3, 0,56 \text{ UF}_6)$. Notons que Fe^{+3} et Mn^{+2} sont isoélectriques.

Par contre NiF_2 et $\text{CoF}_3 - \text{CoF}_2$ ne réagissent pas avec UF_6 .

La valence de l'uranium dans le complexe formé est déterminé par le dosage des ions U_{IV} dans les solutions, celle du manganèse a été déduite du bilan fluor.

Nous avons fait une réserve sur les valences du manganèse et de l'uranium dans le solide, car il ne faut pas exclure la possibilité d'une réaction d'oxydo-réduction entre le manganèse et l'uranium lors de la mise en solution. Néanmoins, nous avons remarqué que les solutions n'ont jamais la coloration brou de noix et que MnO_2 ne précipite pas spontanément. Cette couleur, caractéristique du manganèse à l'état 4, est constatée lorsqu'on met MnF_3 en solution. On interprète la valence + 2 du manganèse par la grande stabilité de la couche d demi-saturée.

L'analogie ne semble pas s'étendre aux réactions avec les hexafluorures de tungstène et de molybdène. Nous devons faire une réserve quant aux conditions de température et de pression essayées, car il est possible qu'elles correspondent au domaine où seul MnF_2 serait stable. Remarquons cependant que, si KATZ (13) a préparé les complexes Na_2WF_8 et NaWF_7 ainsi que leurs homologues avec le molybdène, COX, SCHARP et SCHARPE (28) n'observent pas de réaction avec le fluorure de sodium. Existerait-il une impureté qui serait inhibitrice de la réaction, par exemple BrF_3 ? Ou bien, dans les manipulations de KATZ, des traces d'acide fluorhydrique catalyseraient-elles cette réaction ? COX et ses collaborateurs (28) ont préparé avec succès K_2WF_8 en l'absence de solvant. Par contre HARGREAVES et PEACOCK (29), en accord avec CLARK et EMELEUS (66), ont montré que KF parfaitement anhydre ne réagit pas avec WF_6 , le complexe K_2WF_8 ne se forme qu'en présence de traces d'humidité. On peut penser que dans ce cas l'acide fluorhydrique favorise la réaction (67). Le problème n'est pas simple. Nous faisons alors l'hypothèse qu'il existe une réaction entre WF_6 et MnF_2 mais que HF inhibe la réaction. La méthode thermogravimétrique (chapitre V) permettra de vérifier notre hypothèse.

CHAPITRE V

RESULTATS

DES ETUDES THERMOGRAVIMETRIQUES

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit la préparation d'un certain nombre de complexes nouveaux entre le fluorure de manganèse et l'hexafluorure d'uranium. Nous nous proposons d'étudier par méthode thermogravimétrique, les cinétiques de formation et de décomposition du composé de formule brute :

$\text{Mn}_5 \text{U}_3 \text{F}_{28}$ ainsi que sa stabilité vis à vis de certains agents fluorants. L'étude des différents paramètres thermodynamiques, physiques et chimiques, doit nous apporter des renseignements concernant le mécanisme de cette réaction.

N'observant pas de réaction entre le fluorure de manganèse et les hexafluorures de tungstène et de molybdène, nous avons entrepris une étude en thermobalance.

Nous étudierons successivement :

- A) le produit de départ : MnF_2
- B) le système $\text{UF}_6 / \text{MnF}_2$
- C) le système $\text{WF}_6 / \text{MnF}_2$
- D) le système $\text{MoF}_6 / \text{MnF}_2$
- E) le système $\text{UF}_6 / \text{MnF}_3$.

A - ETUDE DU PRODUIT DE DEPART : MnF_2

Les différentes préparations du composé $\text{Mn}_5\text{U}_3\text{F}_{28}$ indiquées dans le tableau IV du chapitre IV, ont été réalisées dans différentes conditions de température et de pression. Les produits obtenus se présentaient soit sous forme pulvérulente, soit sous forme d'une masse dure mais friable. Cette prise en masse était due au frittage qui se produisait au cours du dégazage ou pendant la réaction. Les premiers résultats des réactions effectuées en thermobalance étaient peu reproductibles et semblaient dépendre des traitements thermiques antérieurs. La réaction ayant lieu en phase hétérogène, la forme des agglomérats et la texture des grains du fluorure de manganèse doivent jouer un rôle important. Il est donc nécessaire, dans un travail préliminaire, de préciser le frittage du fluorure, et de définir au mieux sa texture. Les échantillons sont manipulés à l'air avant d'être placés dans la nacelle de la thermobalance et l'eau adsorbée doit être complètement désorbée, sans qu'il puisse se produire une hydrolyse superficielle.

1°) Frittage du fluorure de manganèse par traitement thermique sous vide

Nous étudierons deux fluorures d'origine différente :

- 1) MnF_2 : BDH (the British Drug Houses LTD London)
- 2) MnF_2 : RP (Rhône - Poulenc - France)

Au cours des traitements thermiques à des températures croissantes sous vide de 10^{-2} Pa pendant 14 heures, on note une diminution de la surface spécifique et une perte de poids croissante.

On observe en outre, une variation de la couleur : le produit de départ est blanc légèrement rosé et au-dessus de 200°C la teinte rose disparaît. Les résultats expérimentaux sont indiqués dans les tableaux XI et XII ; et les courbes de la figure 7

Tableau XI - Frittage du MnF_2 : BDH

n°	Température °C	Perte de poids %	Surface spécifique m ² /g	Observations
A 1	118	0,6	14,66 $\pm$ 0,22	Frittage dans la balance Ugine-Eyraud
2	198	1,3	13,94 $\pm$ 0,22	
3	309	2,4	9,28 $\pm$ 0,22	
B 1	208	2,1	13,95 $\pm$ 0,20	Frittage dans la balance Ugine-Eyraud
2	274	2,3	11,36 $\pm$ 0,20	
3	356	2,5	7,32 $\pm$ 0,20	
4	474	2,8	2,03 $\pm$ 0,20	
C	378	-	5,15 $\pm$ 0,25	Frittage dans l'enceinte réactionnelle
D	375	-	6,74 $\pm$ 0,25	Frittage dans l'enceinte réactionnelle

Tableau XII - Frittage du MnF_2 : RP

n°	Température °C	Perte de poids %	Surface spécifique m ² /g	Observations
E 1	216	1,7	6,16 $\pm$ 0,15	frittage dans l'enceinte réactionnelle
2	271	1,8	4,74 $\pm$ 0,15	
3	322	1,9	3,84 $\pm$ 0,15	
4	358	-	2,93 $\pm$ 0,15	

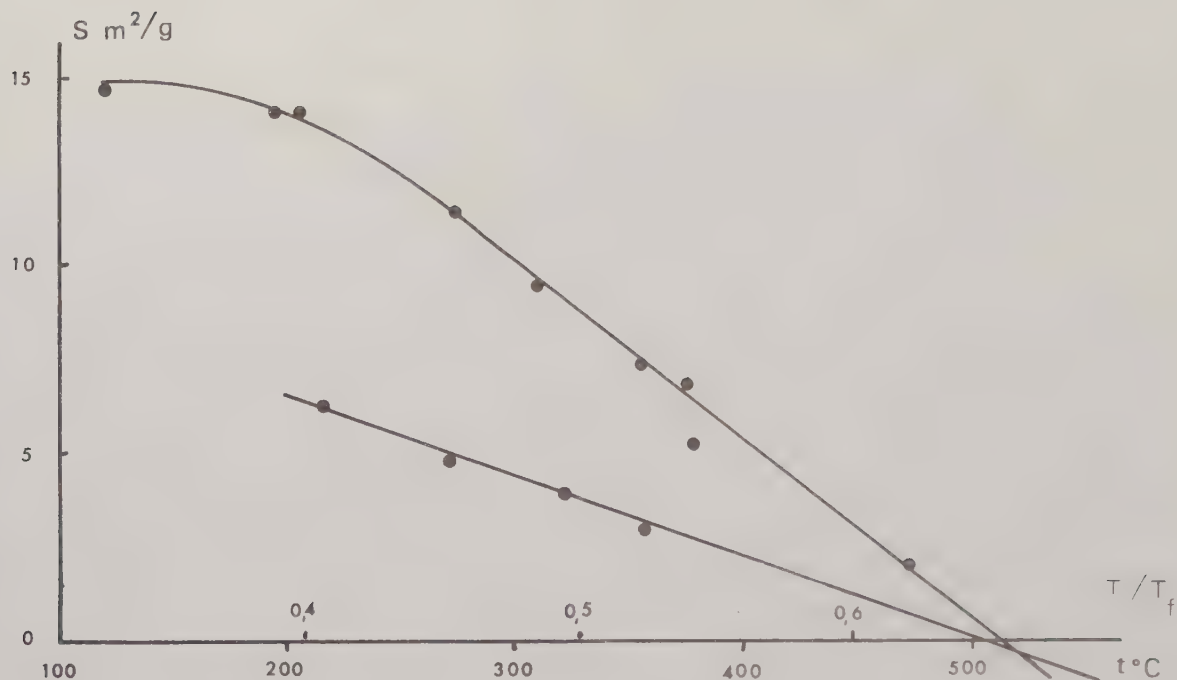


Fig.7 - Variation de la surface spécifique en fonction de la température.

Au cours d'une succession de traitements thermiques sous vide à température inférieure à celle qui fritte l'échantillon, la surface spécifique reste constante. L'échantillon C traité à 378 °C ($S = 5,15 \text{ m}^2/\text{g}$) est porté à 200 °C pendant des temps cumulés de 14, 28, 42 et 54 heures, les surfaces mesurées sont respectivement de 5,1 - 5,0 - 5,4 - 5,1 m^2/g .

La surface initiale dépend des conditions de préparation et de la pureté des réactifs. A un taux d'impuretés important du fluorure correspond un grand état de division. L'analyse des deux échantillons confirmera cette remarque. La figure 7 montre que les deux droites extrapolées à 500 °C concourent à un point correspondant à une surface spécifique nulle. Les deux types d'échantillons de surfaces spécifiques et de puretés différentes ont donc une même variation relative d'aire spécifique : ($\Delta S/S \Delta T = \text{Cste}$).

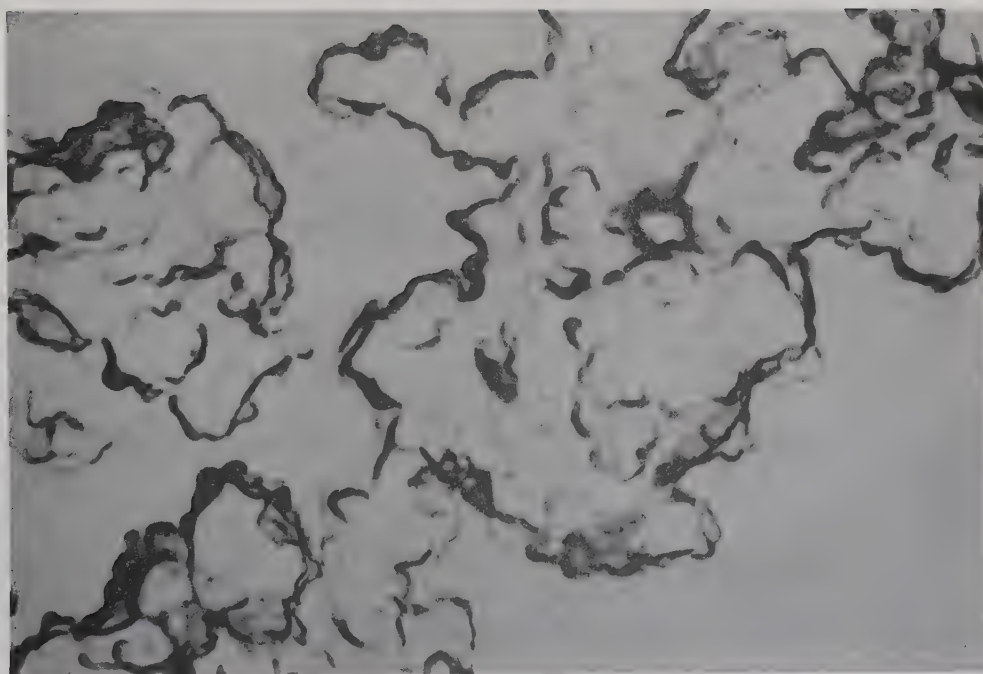
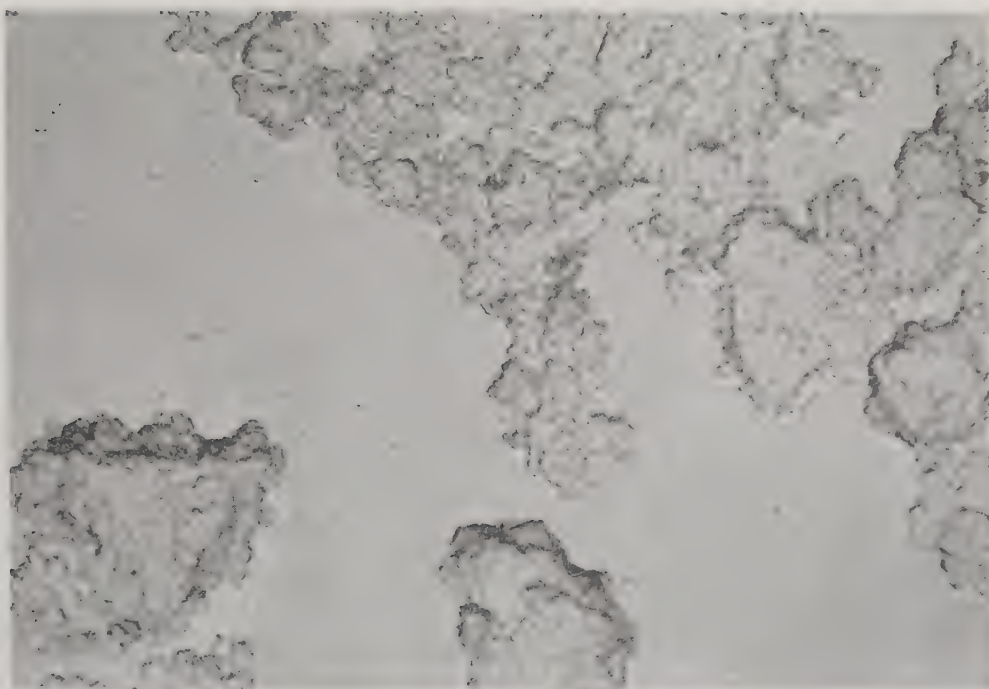


Fig. 8 - MnF_2 : BDH ($G = 15.000$)

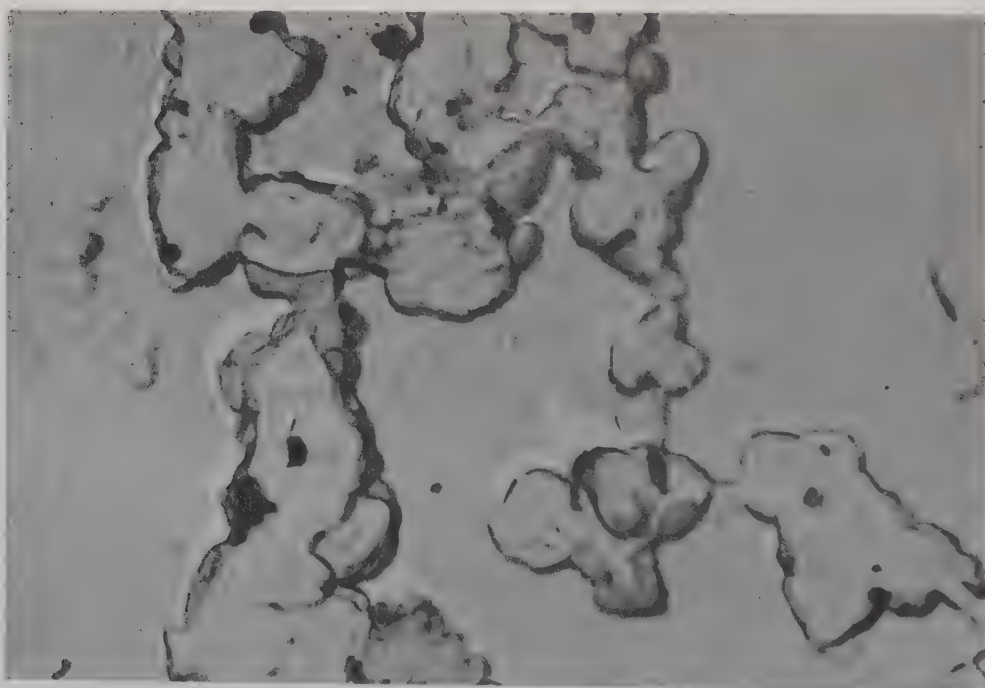
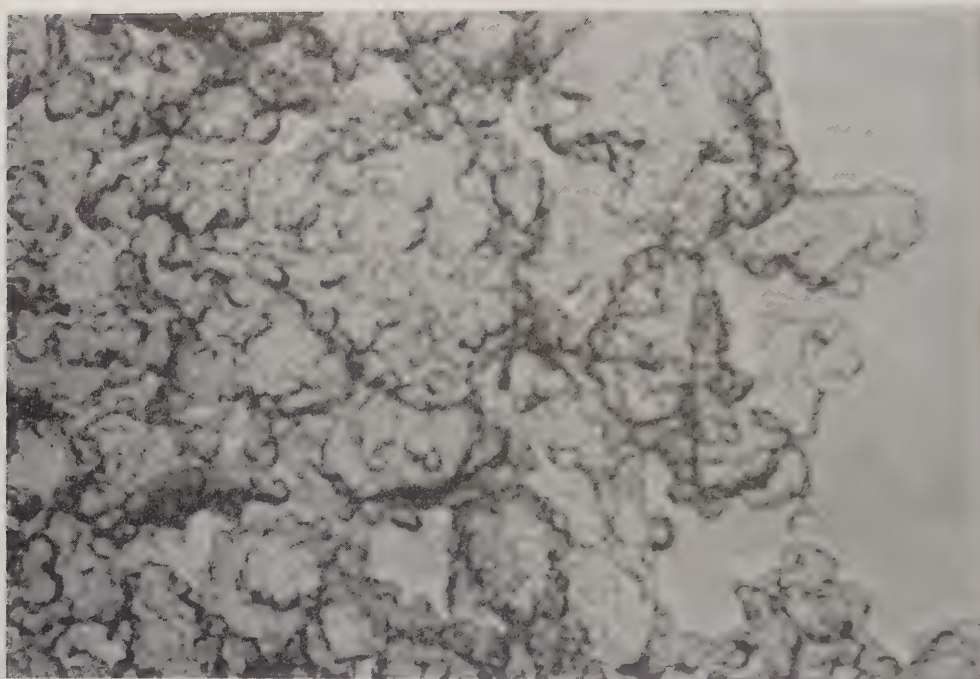


Fig.9 - MnF_2 : RP . (35,000)

Ces observations concernent le phénomène global. Nous ne pouvons pas, à partir des résultats obtenus, interpréter le mécanisme de frittage. Il est possible qu'il soit analogue à celui de NaF ou CaF_2 , proposé par ALLISON et MURRAY (68).

2°) Texture et porosité

La poudre est un ensemble de particules constituant des agglomérats. Au cours du frittage, par soudure des grains entre eux, ces agglomérats forment des agrégats. Les espaces libres entre les grains des agrégats forment la porosité de l'échantillon. La diminution de la surface spécifique est corrélative à la réduction de porosité et elle représente le paramètre définissant le frittage. L'étude de la répartition des rayons de pores a été faite par la méthode BJH dans le domaine compris entre 30 et 200 Å. Pour l'échantillon E (tableau XII), dans le domaine exploré, la porosité accessible est faible (inférieure à 1 %) et la surface cumulée des pores ne représente que 33 % de la surface totale (BET). Nous avons en outre complété ces informations par des photographies au microscope électronique. Les deux photographies de chacune des figures 8 (BDH) et 9 (RP) correspondent respectivement à un échantillon avant et après frittage.

3°) Stabilité et hydrolyse du fluorure de manganèse (II)

a) Stabilité

JELLINEK et KOOP (69) ont étudié l'équilibre :



et les grandeurs thermodynamiques ont été calculées à partir des deux équilibres :



Dans les conditions opératoires de nos traitements thermiques (400°C maximum et 10^{-2} Pa environ) aucune décomposition du fluorure de manganèse (II) n'est à craindre.

b) Hydrolyse du fluorure de manganèse

L'hydrolyse des fluorures à haute température et sous pression de vapeur d'eau a fait l'objet d'un travail important de DOMANGE (70) qui se trouve résumé dans deux notes (71).

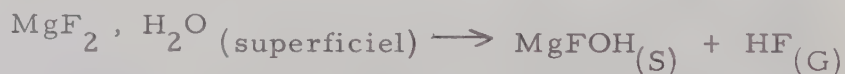
Réaction proposée dans le cas du fluorure de manganèse de 500° à 800° C :



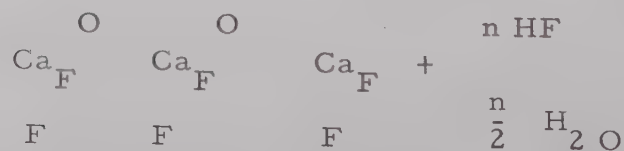
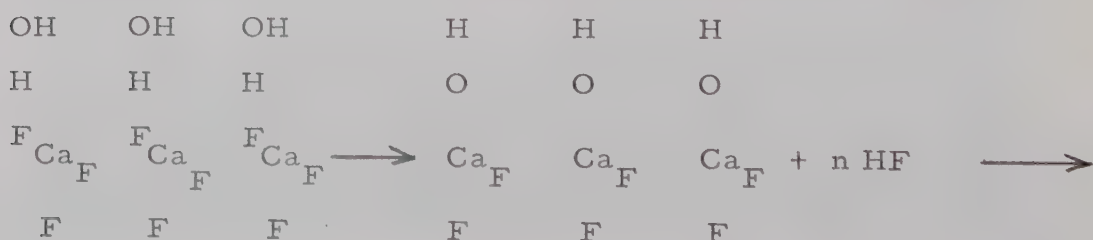
et non pas une réaction simple comme dans le cas des autres fluorures divalents :



C'est pourquoi les constantes d'équilibre n'ont pu être calculées par DOMANGE. Néanmoins en comparant les pourcentages d'acide fluorhydrique formé en fonction de la température pour différents fluorures, on constate que le fluorure de manganèse est beaucoup moins hydrolysable que les fluorures des métaux de transition comme le cobalt, le nickel ou le fer. Il existe très peu d'autres travaux sur l'hydrolyse des fluorures. MESSIER (72) propose un mécanisme dans le cas du fluorure de magnésium. La réaction s'effectuerait en trois étapes :



La chimisorption de l'eau constitue une étape importante dans le mécanisme d'hydrolyse. Or l'eau chimisorbée peut réagir durant le dégazage sous vide et former un "oxyde superficiel". De BOER et DIPPEL (73) proposent pour le fluorure de calcium le schéma suivant :



Cette hydrolyse superficielle concernerait-elle plusieurs couches atomiques ? Pour répondre à cette question nous avons effectué une étude de sorption d'eau sur le MnF_2 .

Adsorption d'eau

Cette étude est faite sur l'échantillon C ($5,1 \text{ m}^2/\text{g}$), dans la balance Ugine-Eyraud. Il est nécessaire de décrire plusieurs cycles d'adsorption-désorption avant d'obtenir des isothermes reproductibles. La rétention observée croît après chaque cycle, puis se stabilise à $0,157 \text{ mg/m}^2$. Sur la figure 10 nous représentons les isothermes d'adsorption et de désorption à $19,3^\circ\text{C}$; R représente la rétention et q_m la quantité d'eau correspondant à une couche monomoléculaire théorique. L'isotherme d'adsorption est du type II et vérifie l'équation BET dans le domaine de pressions relatives $0,05 - 0,30$.

Les résultats sont les suivants :

- Poids de la couche monomoléculaire : $q_m = 0,204 \text{ mg/m}^2$
- Pression relative correspondante $p/p_0 = 0,027$

Par chauffage sous vide à 200°C , on retrouve exactement le poids initial.

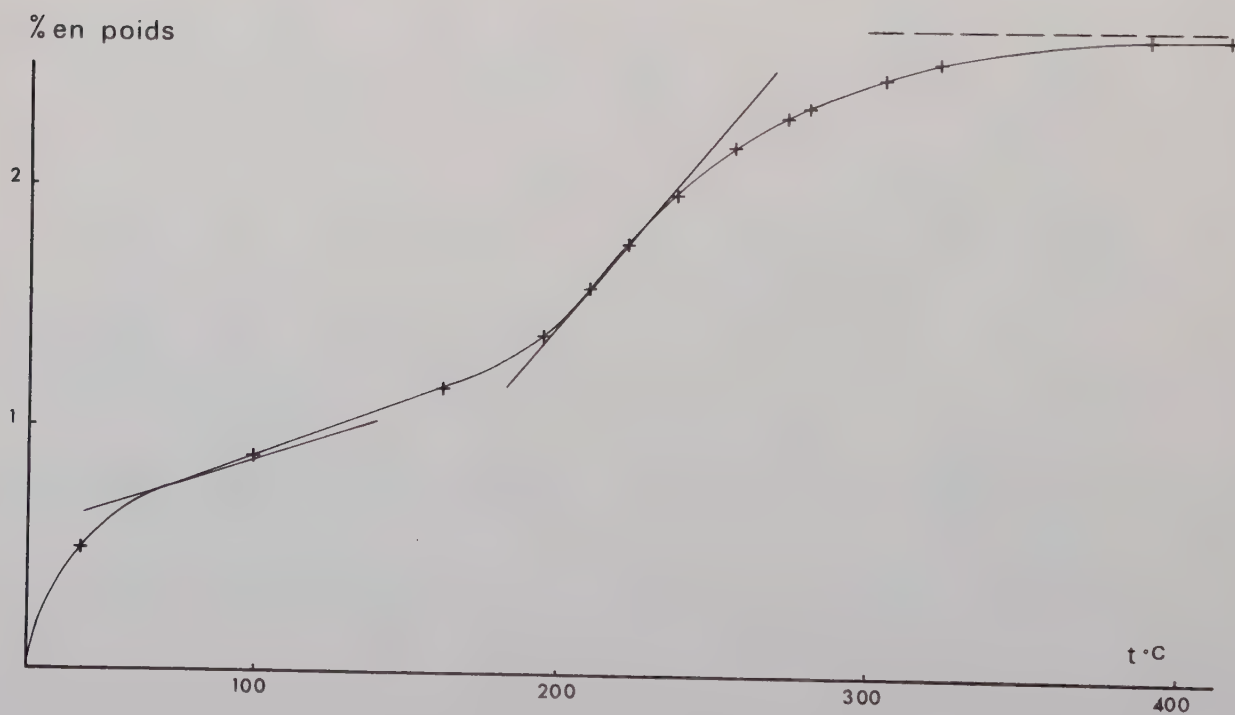
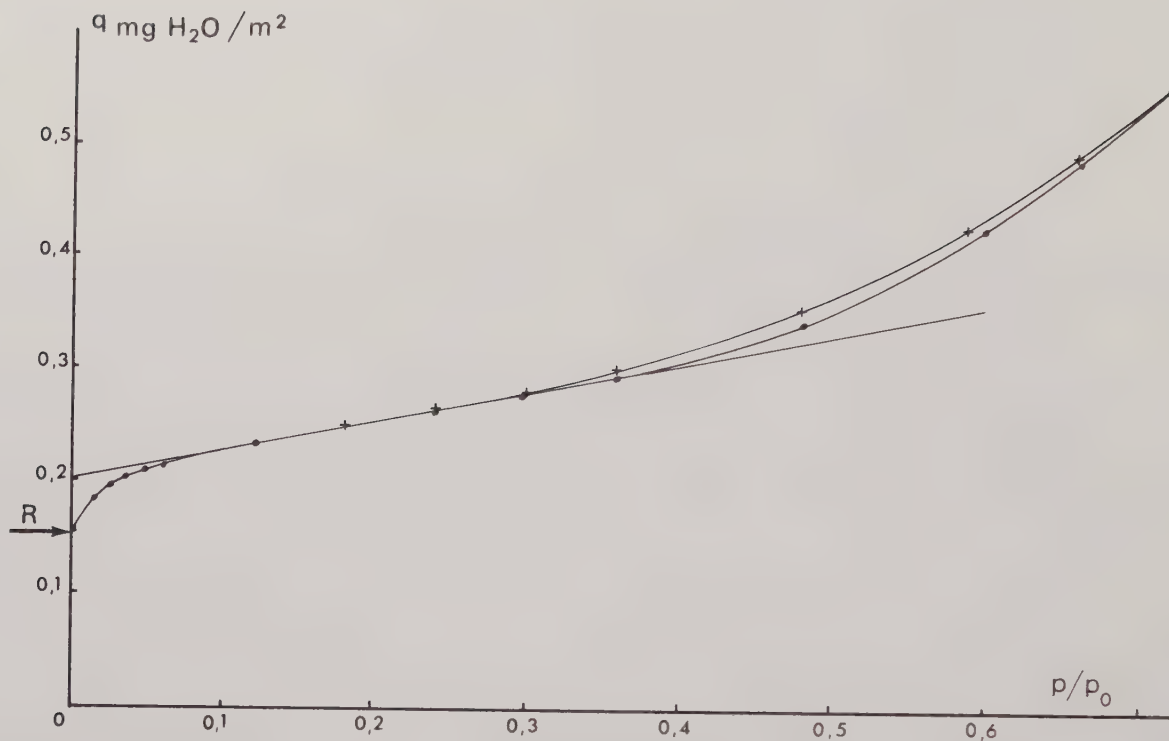
Le fluorure de manganèse adsorbe l'eau. Une partie de cette eau est très fortement liée, mais elle est totalement désorbée par chauffage sous vide à haute température. La cinétique lente d'adsorption et la nécessité d'augmenter la température pour éliminer cette rétention militent en faveur d'une chimisorption.

Etude du dégazage

Perte de poids

L'échantillon de fluorure BDH est placé dans la thermobalance et on suit les pertes de poids sous vide, la température étant linéairement croissante en fonction du temps. La courbe (figure 11) peut se diviser en deux parties :

- en-dessous de 75°C , la perte de poids correspond à l'eau physiquement liée.
- au-dessus de 75°C , on remarque un point d'inflexion vers 210°C et un palier au-dessus de 375°C . L'eau désorbée dans ce domaine est très fortement liée.



- Analyse spectrographique des gaz en cours de désorption

Nous avons fait effectuer une étude de dégazage de MnF_2 pour une montée linéaire de température de 150°C par heure jusqu'à 424°C . La perte de poids globale est de $1,88\%$ (MnF_2 , RP). Les gaz sont analysés par spectrographie de masse. On retrouve tous les gaz composant l'air ; les concentrations de CO_2 et H_2O détectées sont très supérieures à celles existant dans l'air atmosphérique. Les quantités désorbées croissent en fonction de la température et passent par un maximum vers 80°C environ. Au-delà de 80° , les pics correspondant à l'oxygène, l'azote, le gaz carbonique, l'argon, ... diminuent très rapidement ; par contre le signal de la masse 18 diminue moins vite et quoique très faible subsiste encore à 400°C . Le rapport des pics relatifs aux masses 20 et 18 est voisin de $2,1 \cdot 10^{-3}$, si nous admettons qu'il correspond intégralement au rapport des pressions partielles de HF et H_2O , l'hydrolyse est donc négligeable.

Il faut cependant signaler qu'au-delà de 320°C ce rapport croît :

	pour 320°C	Pic 20 / Pic 18	= $2,2 \cdot 10^{-3}$
	pour 367°C	"	= $2,9 \cdot 10^{-3}$
et	pour 410°C	"	= $3,8 \cdot 10^{-3}$

4°) Analyse de produits utilisés

L'analyse des deux fluorures : BDH et RP, a été effectuée par spectrométrie de masse à étincelles au CEN de Genoble. Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus, les chiffres indiquent la teneur, en "parties apparentes" pour 10^6 atomes de manganèse.

Tableau XIII - Analyse des échantillons de fluorures

Eléments	BDH	RP	Eléments	BDH	RP
B	50	20	Ga	≤ 2	≤ 1
C	3 600	700	As	1	3
N	2 000	280	Se	≤ 2	≤ 0,5
O	70 000	40 000	Br	1, 3	0, 6
Na	2 000	2 000	Rb	3	0, 8
Mg	30 000	5 000	Sr	86	24
Al	200	170	Y	6	0, 8
Si	280	40	Mo	≤ 1, 7	≤ 6
P	1 500	35	Cd	≤ 0, 3	≤ 0, 3
S	1 000	650	Sn	≤ 1	≤ 1
Cl	350	45	Sb	≤ 1	≤ 1
K	700	230	Cs	≤ 1	≤ 1
Ca	10 000	18 000	Ba	2, 6	2
Ti	35 - 180	2	La	3	≤ 0, 5
V	0, 5	10	Ce	2-8	≤ 0, 5
Cr	5, 5	3	Pr	0, 8	≤ 0, 5
Fe	6, 5	70	Tl	≤ 0, 25	≤ 0, 1
Ni	≤ 40	≤ 5	Pb	1, 4	2
Co	≤ 70	≤ 30	Bi	≤ 0, 1	≤ 0, 2
Cu	≤ 4	1	U	≤ 0, 1	≤ 0, 5
Zn	95	18			

Ce tableau appelle les remarques suivantes :

- 1°) Les impuretés sont constituées en majeure partie par des éléments légers.
- 2°) En plus des éléments C, N, O provenant des gaz adsorbés, les principales impuretés sont dans les deux cas : Mg, Ca, Na.
- 3°) Globalement le fluorure de manganèse BDH est beaucoup plus impur que le fluorure RP.

5°) Caractéristiques des échantillons utilisés pour les études cinétiques

De ces différentes études préliminaires nous concluons qu'il faut traiter le fluorure de manganèse dans les conditions suivantes :

- à haute température pour désorber totalement l'eau ; au cours de ce dégazage l'hydrolyse est négligeable.
- à une température supérieure à la température maximale des études cinétiques projetées pour éviter un frittage ultérieur.
- à une température minimale, compatible avec les deux premières conditions, conservant à la surface spécifique la plus grande valeur possible.

Dans une même série de manipulations, nous devons, dans un souci de reproductibilité, utiliser un même lot. Après traitement thermique, les poudres sont sommairement broyées dans un mortier d'agate pour homogénéiser le lot. Ce broyage est insuffisant pour briser les agrégats ou créer des dislocations.

Sauf indication contraire, nous utiliserons par la suite les deux lots suivants :

1°) MnF_2 - BDH

Préparation D.

Traitement thermique : 14 heures sous vide à 375°C .

Surface spécifique : $6,74 \text{ m}^2/\text{g}$.

2°) MnF_2 - RP

Préparation E3.

Traitement thermique : 14 heures sous vide à 320°C .

Surface spécifique BET : $3,84 \text{ m}^2/\text{g}$.

B - SYSTEME UF_6/MnF_2

Les essais qui font l'objet de ce paragraphe ont été effectués en utilisant la thermobalance décrite au chapitre III. Compte tenu de la prise de poids et de la course possible de la vis micrométrique nous choisissons une masse solide de 50 mg environ. Cette masse correspond à une couche de faible épaisseur. La poudre n'étant pas tassée, nous limitons ainsi les phénomènes de diffusion du gaz dans les espaces intergranulaires. Signalons que dans le cas de la nucléation ou de la chimisorption, on augmente la sensibilité en prenant une quantité d'échantillon plus importante.

Avant chaque manipulation, l'hexafluorure d'uranium est purifié par distillation.

L'instant initial ($t = 0$) de la réaction n'est pas connu avec précision pour les raisons suivantes :

- On ne peut établir brutalement une pression de gaz, sans souffler la poudre et provoquer des oscillations préjudiciables à la suspension. On introduit le gaz au moyen d'une vanne progressive à siège téflon (SELFA). On fait en sorte que la montée de pression soit assez rapide et si possible de durée équivalente pour une même série d'essais.
- Au moment de l'introduction du gaz, la température n'est pas connue. En effet l'échantillon se refroidit par admission du gaz dans l'enceinte. Les échanges thermiques entre le tube laboratoire et la nacelle sont modifiés.

Bien que la réaction soit exothermique, la vitesse étant faible, l'effet de surchauffe est négligeable. Après un temps non déterminé, mais assez court, les paramètres de pression et température sont constants.

1°) Influence de la nature de l'échantillon

L'étude de la cinétique de réaction avec l'hexafluorure d'uranium est faite avec deux fluorures (BDH et RP) à la même température (236°C) et à la même pression ($1,87 \cdot 10^2 \text{ Pa}$). Les courbes de la figure 12 indiquent les résultats obtenus, les prises de poids étant exprimées en milligrammes de UF_6 par mètre carré. Les deux types d'échantillons ont des comportements différents :

- la cinétique relative au fluorure d'origine RP, est une courbe concave, la vitesse étant constamment décroissante.

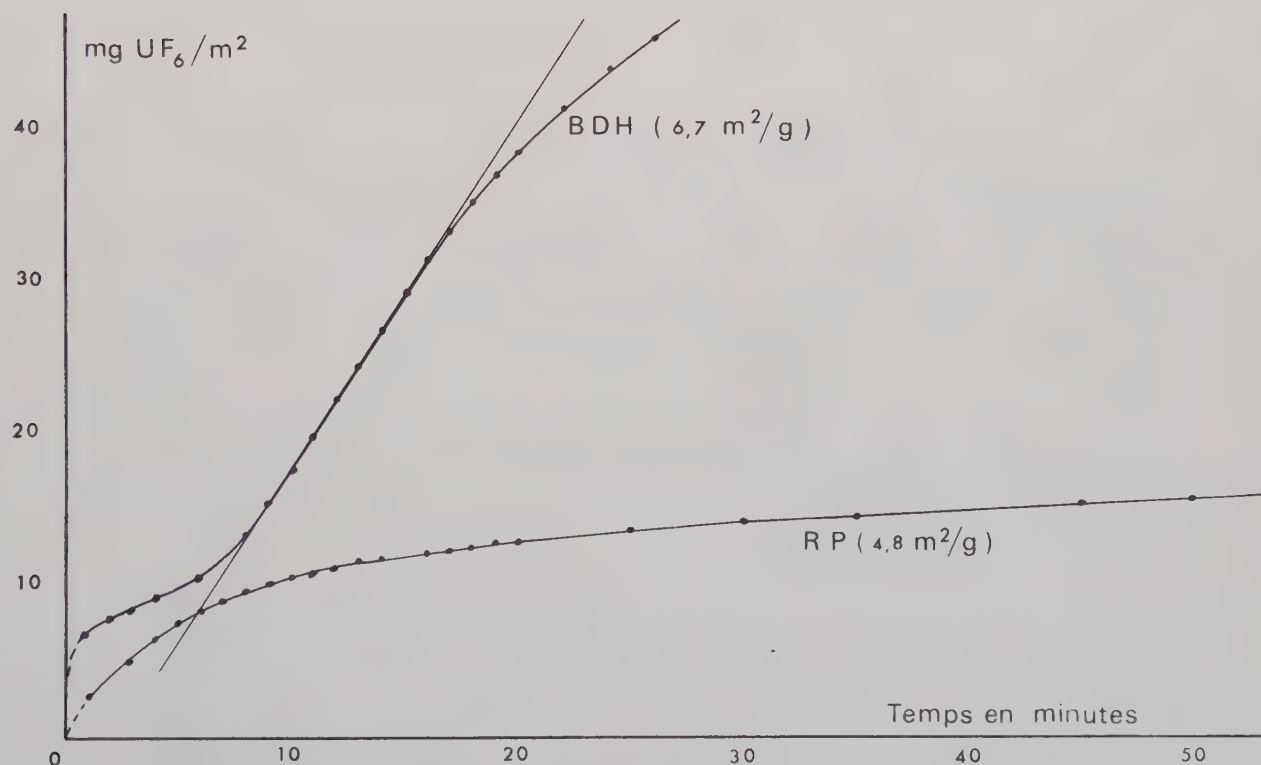


Fig.12 - Cinétiques de réaction UF_6/MnF_2 .

- celle relative au fluorure de manganèse BDH, présente dans sa phase initiale, la forme d'une sigmoïde, caractéristique d'un phénomène de nucléation. De plus ce fluorure, moins pur que le précédent, est beaucoup plus réactif vis à vis de l' UF_6 .

Nous étudierons successivement l'influence des paramètres pression et température sur ces deux types de fluorure.

2°) Action de l'hexafluorure d'uranium sur le fluorure de manganèse d'origine RP

1 - Influence du paramètre température

Pour toutes les réactions, la pression est constante et égale à $2,35 \cdot 10^3$ Pa. A partir de la prise de poids, on calcule l'avancement de la réaction défini par la relation :

$$C = \frac{1}{0,6} \frac{\text{masse } \text{UF}_6 / 352,07}{\text{masse } \text{MnF}_2 / 92,93}$$

Sur la figure 13, nous représentons le réseau d'isothermes obtenues. Pour la clarté du dessin seules trois courbes ont été tracées sur les cinq réactions étudiées. Les mesures sont faites à intervalles de temps croissants, fréquentes au début, de plus en plus espacées au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Sur un graphique à grande échelle, il est possible d'effectuer des interpolations avec une grande précision.

En comparant les résultats expérimentaux d'une cinétique, par exemple celle à $266,5^\circ$, avec les lois théoriques simples établies au chapitre II, la loi linéaire (I) et la loi parabolique (II), on constate que les points ne sont pas alignés (figure 14).

On peut, sans connaître la loi cinétique, calculer l'énergie d'activation du processus régulateur. Il suffit pour cela de comparer les vitesses au même degré d'avancement de la réaction. Toutes les courbes se déduisent les unes des autres par affinité, ce qui revient à les faire coïncider en modifiant l'échelle des temps. La détermination des coefficients d'affinité k ou des vitesses relatives s'obtient par un procédé graphique. La loi d'Arrhénius $k = k_0 \exp(-E/RT)$ est vérifiée dans le domaine de température $218-266^\circ\text{C}$ comme l'indique la représentation graphique de la figure 15.

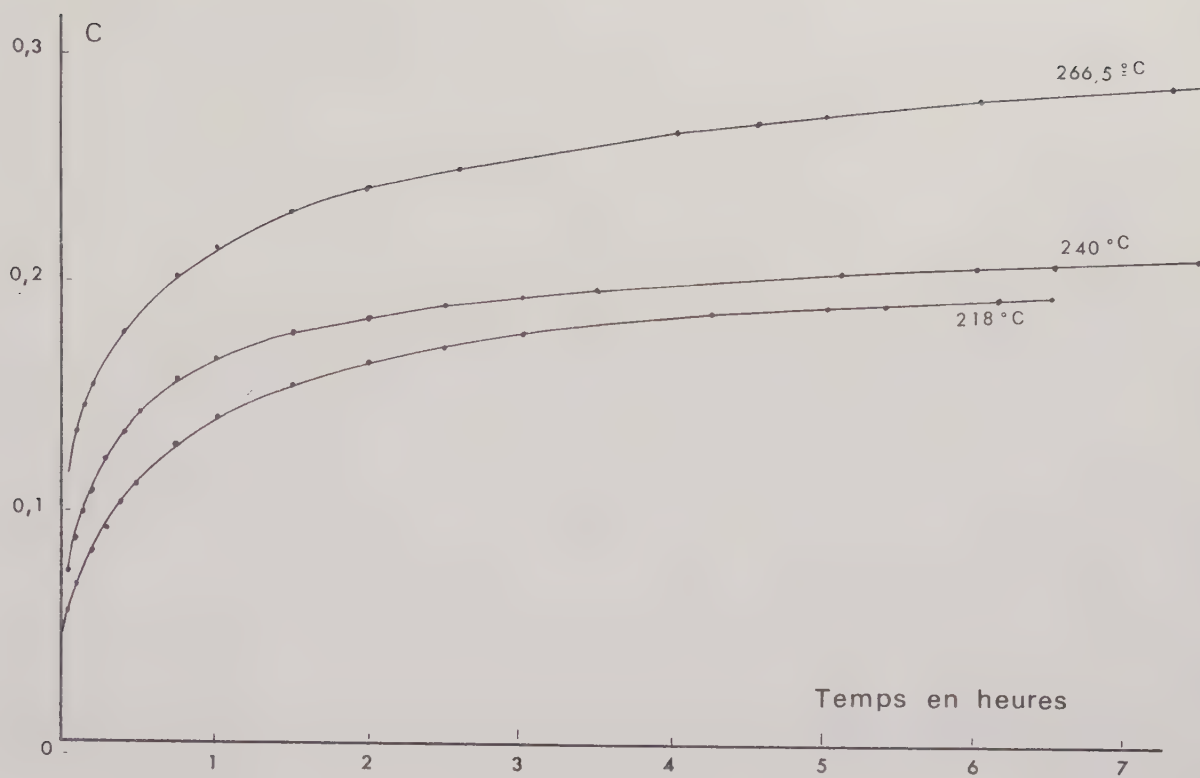


Fig 13. Cinétique de réaction $\text{MnF}_2\text{-RP}$

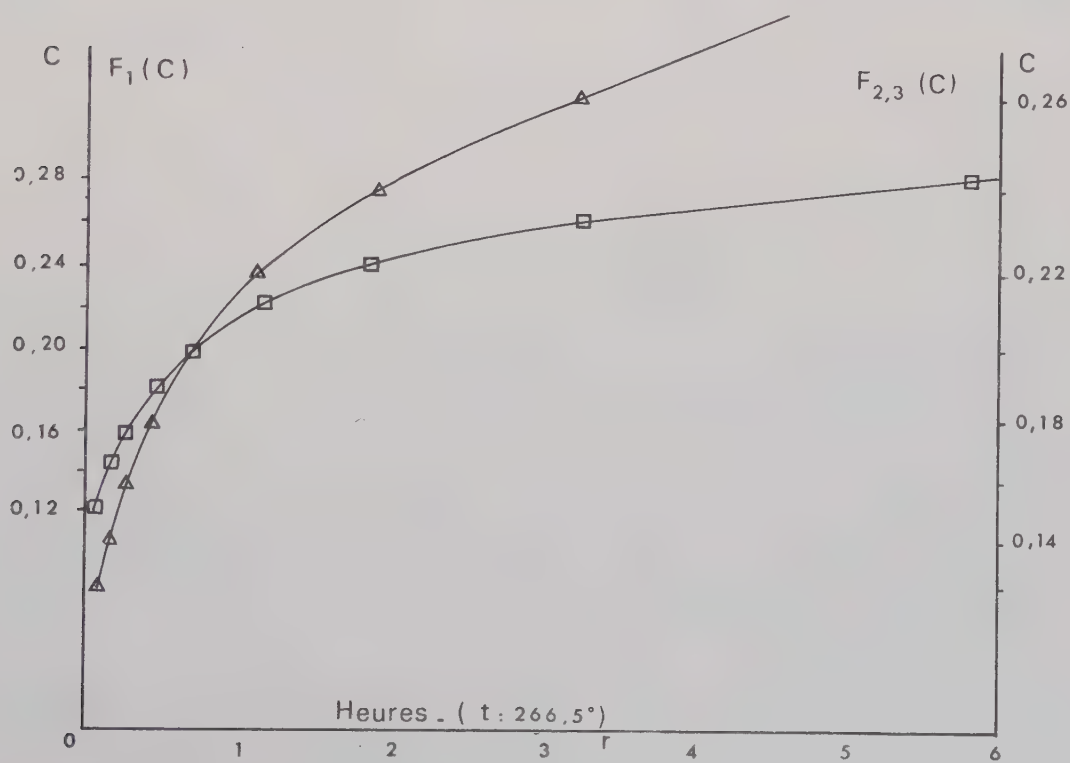


Fig 14. Verification des lois cinétiques I ($\square$) et II (Δ)

L'énergie d'activation déterminée est de 21,2 kcal/mole.

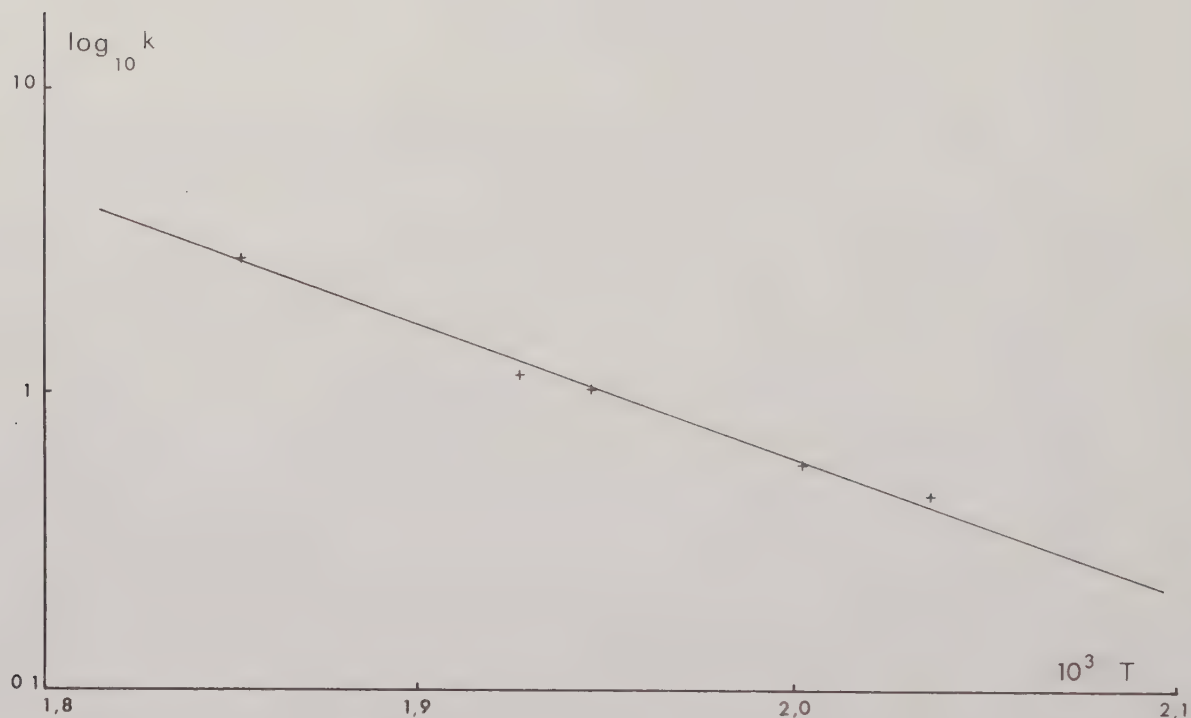


Fig.15 - Energie d'activation MnF_2 - RP -

2 - Influence de la pression

La température étant fixée à $218^\circ\text{C} \pm 2^\circ$, on étudie la vitesse de la réaction en fonction de la pression de 170 à 12.500 Pa. A cette température, la pression d'équilibre est négligeable (10,6 Pa). Sur le réseau de courbes de la figure 16, pour un même degré d'avancement, par exemple $C = 0,10$, la vitesse croît en fonction de la pression et dans le domaine étudié n'atteint pas une valeur stationnaire lorsque la pression augmente. Comme les pressions sont variables dans un rapport de 1 à 100, nous utilisons une représentation bilogarithmique. Les points sont alignés et la pente de la droite est rigoureusement égale à l'unité (figure 17).

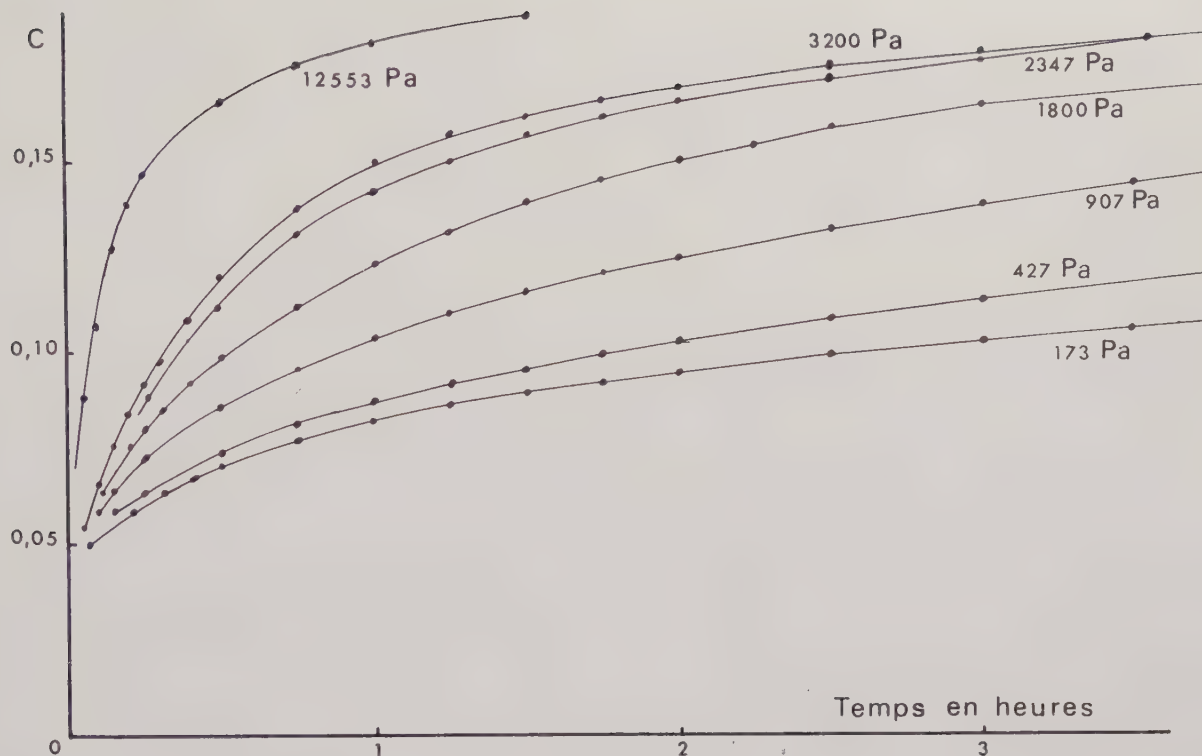


Fig. 16. Etudes cinétiques a 218°C en fonction de la pression.(RP)

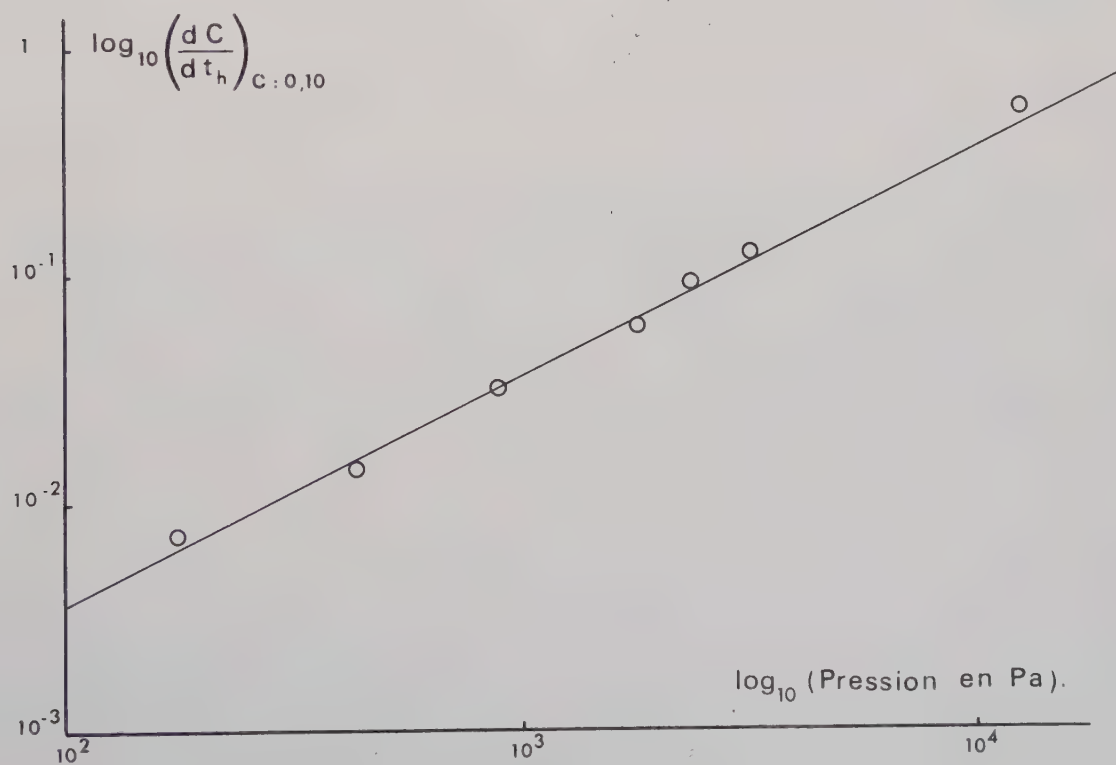


Fig.17. Diagramme de corrélation : Vitesse - Pression. (RP) -

La vitesse est directement proportionnelle à la pression du gaz, et, pour l'avancement 0,10, elle vérifie la relation :

$$(dC/dt)_{0,10} = 3,5 \cdot 10^{-5} p$$

(vitesse en mole-heure⁻¹ ; pression en Pa).

3 - Influence de la surface spécifique

On utilise les trois échantillons de la série E de surfaces spécifiques différentes (4,74 - 3,84 - 2,93 m²/g). Les cinétiques sont étudiées à 218°C sous une pression de $2,35 \cdot 10^3$ Pa et représentées sur la figure 18. La vitesse est directement proportionnelle à la surface spécifique au début de la réaction. Lorsque la couche de produit formé a une épaisseur notable, la vitesse, pour une même prise de poids par unité de surface, est d'autant plus grande que la surface spécifique du solide initial est plus faible. La géométrie étant mal définie on ne trouve pas de relation mathématique simple entre la vitesse et l'aire spécifique.

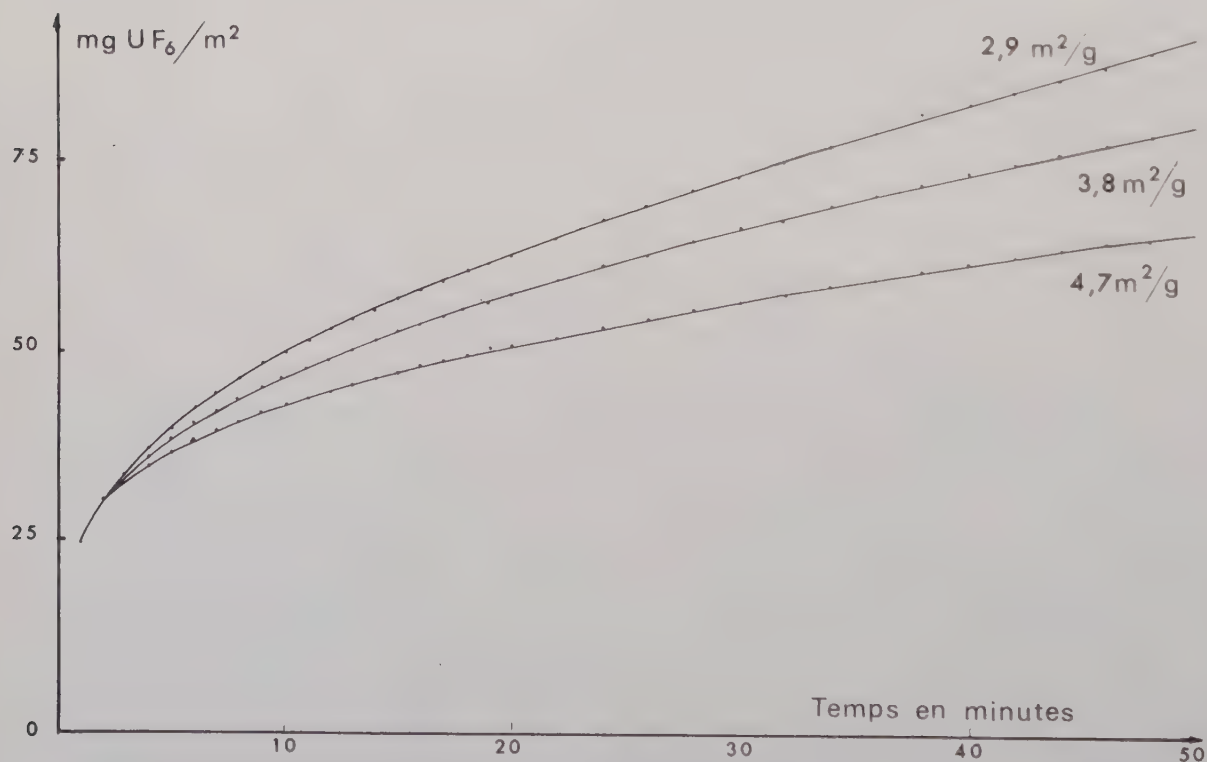


Fig.18 - Influence de la Surface spécifique.

4 - Influence de l'acide fluorhydrique

Il nous a semblé intéressant de déterminer l'effet d'une pollution volontaire de la phase gazeuse par l'acide fluorhydrique au cours de la réaction. En effet, certains auteurs ont étudié la réaction entre UF_6 et NaF en présence de HF alors que d'autres utilisaient UF_6 pur.

L'essai a été conduit à 230°C sur une quantité notable de fluorure de manganèse (200 mg) pour accroître la sensibilité. La conduite de l'expérience peut se résumer ainsi :

Temps en mn. de... à...	Opérations	Pression en Pa	
		UF_6	HF
0 - 40	UF_6	1900	0
40 - 60	introduction HF	1900	190
60 - 62	vide	0	0
62 - ...	UF_6	1900	0

Au cours de cette série d'opérations la vitesse de réaction ne subit aucune discontinuité par introduction ou retrait de l'acide fluorhydrique. L'acide fluorhydrique n'est ni inhibiteur, ni catalyseur de la réaction entre l'hexafluorure d'uranium et le fluorure de manganèse. L'adsorption de HF n'a pu être étudiée sur d'aussi petites surfaces, néanmoins elle ne gêne nullement le transfert de UF_6 de la phase gazeuse à l'intérieur du solide formé.

3°) Action de l'hexafluorure d'uranium sur le fluorure de manganèse d'origine BDH

1 - Influence de la température

Les résultats expérimentaux sont globalement représentés sur les figures 19 et 20, certaines manipulations ayant été reconduites pendant 72 heures. Très rapide au début, la vitesse diminue considérablement au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Comme précédemment, nous avons essayé de vérifier les principales lois cinétiques. Les transformées, indiquées sur la figure 21, montrent qu'aucune des deux lois n'est vérifiée. On détermine l'énergie d'activation du processus régulateur et le diagramme d'Arrhénius de la figure 22 fait apparaître une énergie d'activation voisine de 14,7 kcal/mole.

2 - Influence de la pression

Le paramètre température est maintenu constant et égal à 236°C. Les courbes de la figure 23 montrent que la vitesse est fortement dépendante de la pression du gaz comme dans le cas du fluorure d'origine RP. Aux faibles pressions la forme des courbes suggère un processus de nucléation. Lorsque la pression croît, le temps d'induction diminue, ainsi que l'ordonnée du point d'inflexion et on passe progressivement d'une courbe du "type d" à une courbe du "type c". Les courbes de la figure 25 tracées à plus grande échelle traduisent d'une façon très nette ces remarques qualitatives. Au-delà d'un certain avancement, dès que la couche de produit formé a une épaisseur notable, le transfert de l'hexafluorure d'uranium obéit à une loi de diffusion, comme le montre la concavité des courbes.

Nous étudierons successivement l'influence de la pression sur les processus élémentaires suivants : diffusion - nucléation.

Les vitesses sont comparées à un taux d'avancement C suffisamment élevé pour que, le processus de nucléation terminé, la couche formée recouvre complètement la surface. La valeur choisie pour C sera 0,20, soit le double de la valeur correspondant au point d'inflexion de la courbe obtenue pour la plus faible valeur de la pression mise en jeu. Dans la représentation bilogarithmique de la figure 24, la droite la mieux ajustée aux résultats expérimentaux a une pente égale à l'unité.

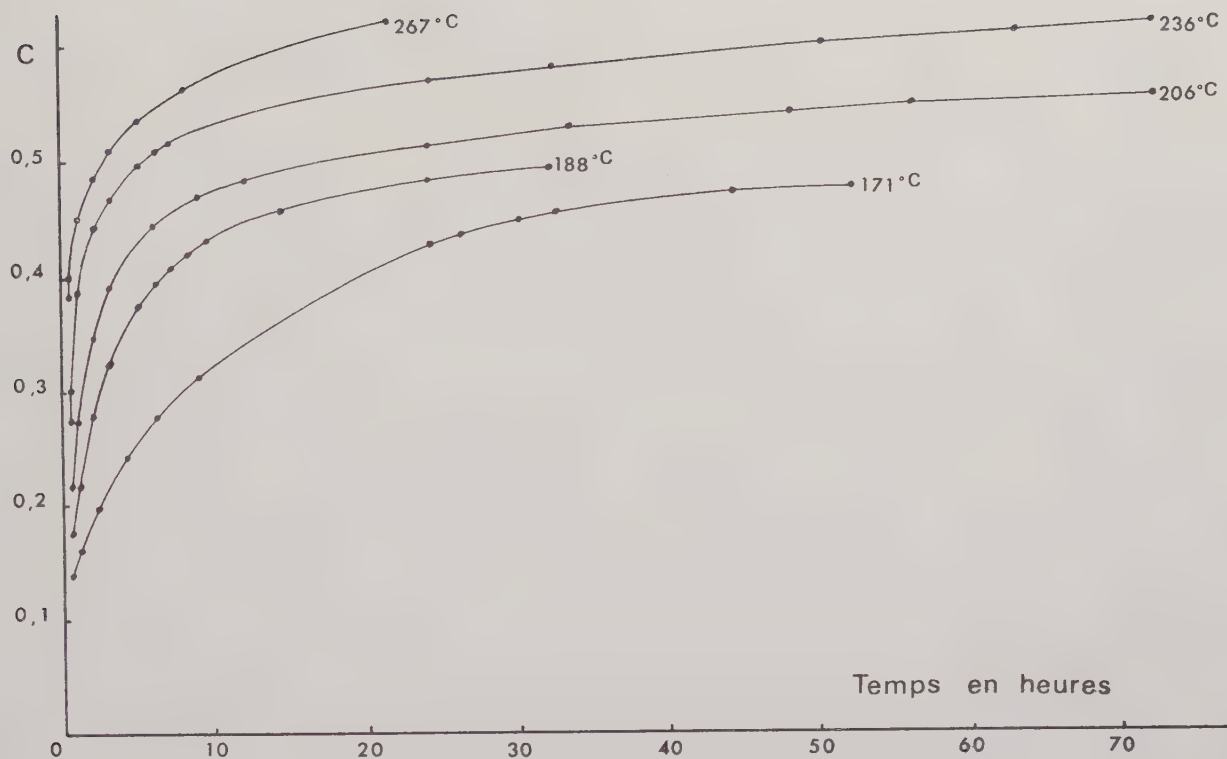


Fig. 19. Cinétique de réaction avec MnF_2 - BDH.

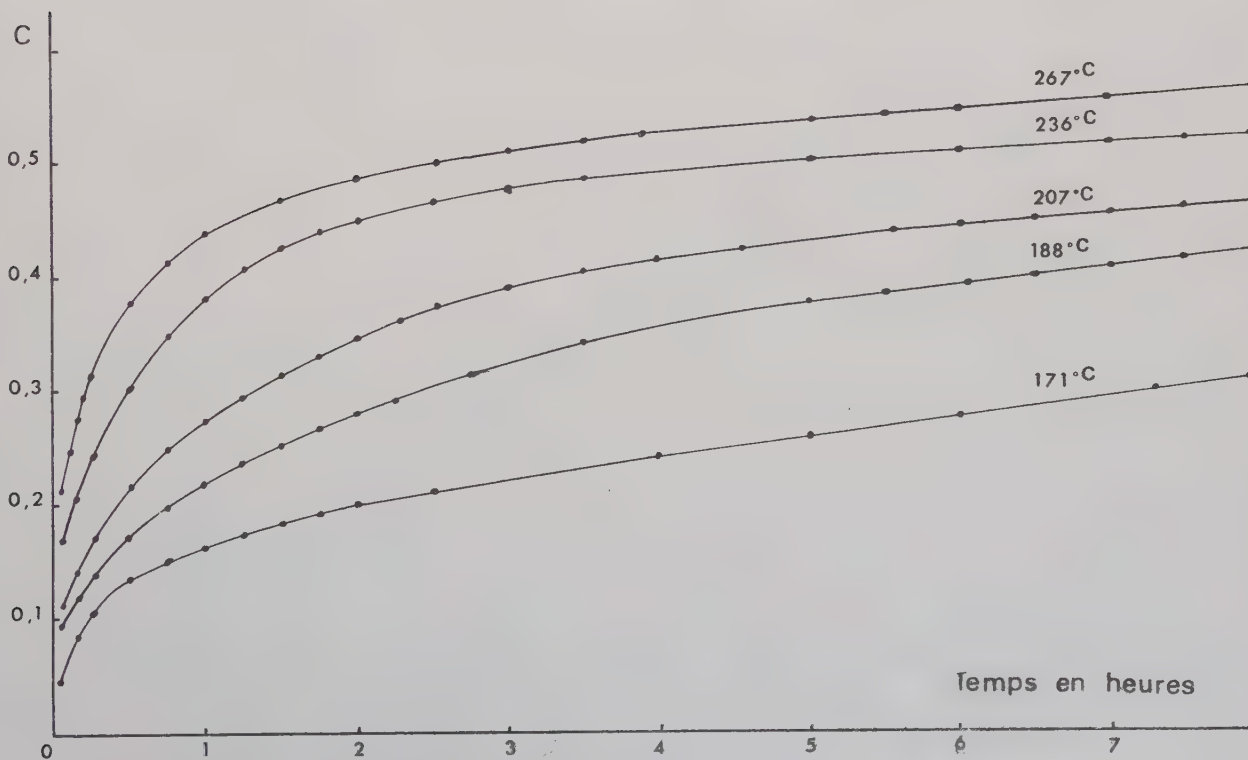


Fig. 20. Cinétique de réaction avec MnF_2 - BDH.

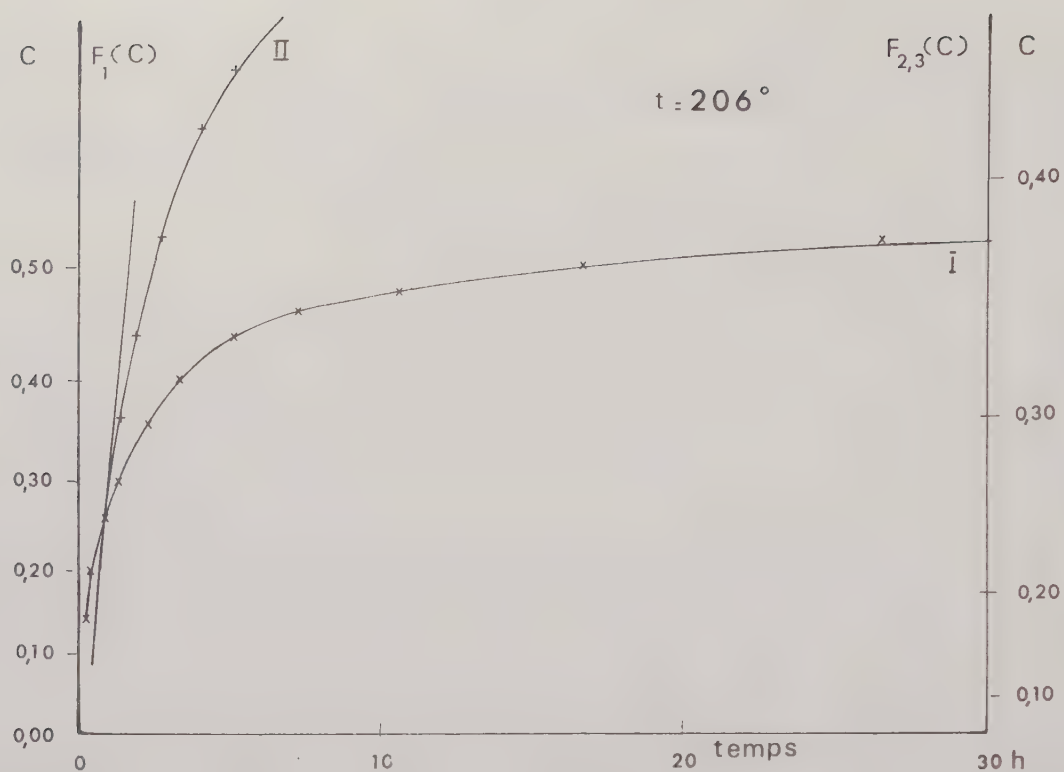


Fig. 21 - Vérification des principales lois cinétiques : I et II

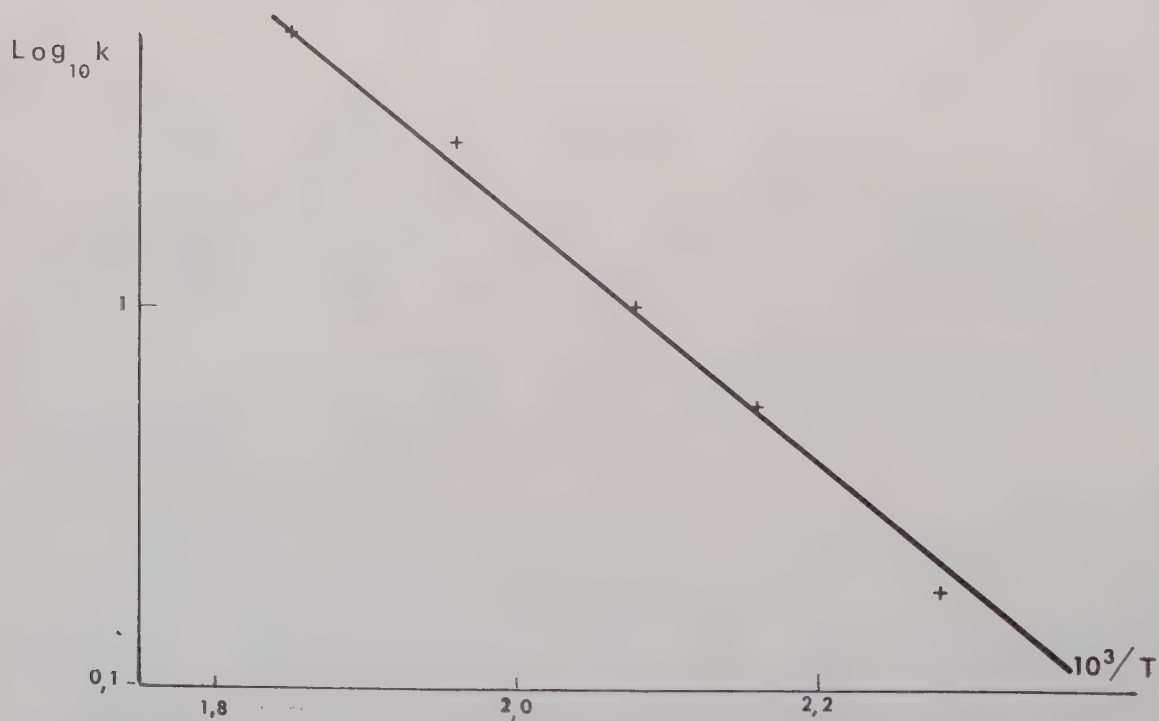


Fig. 22 - Diagramme d'Arrhénius [MnF₂ - BDH]

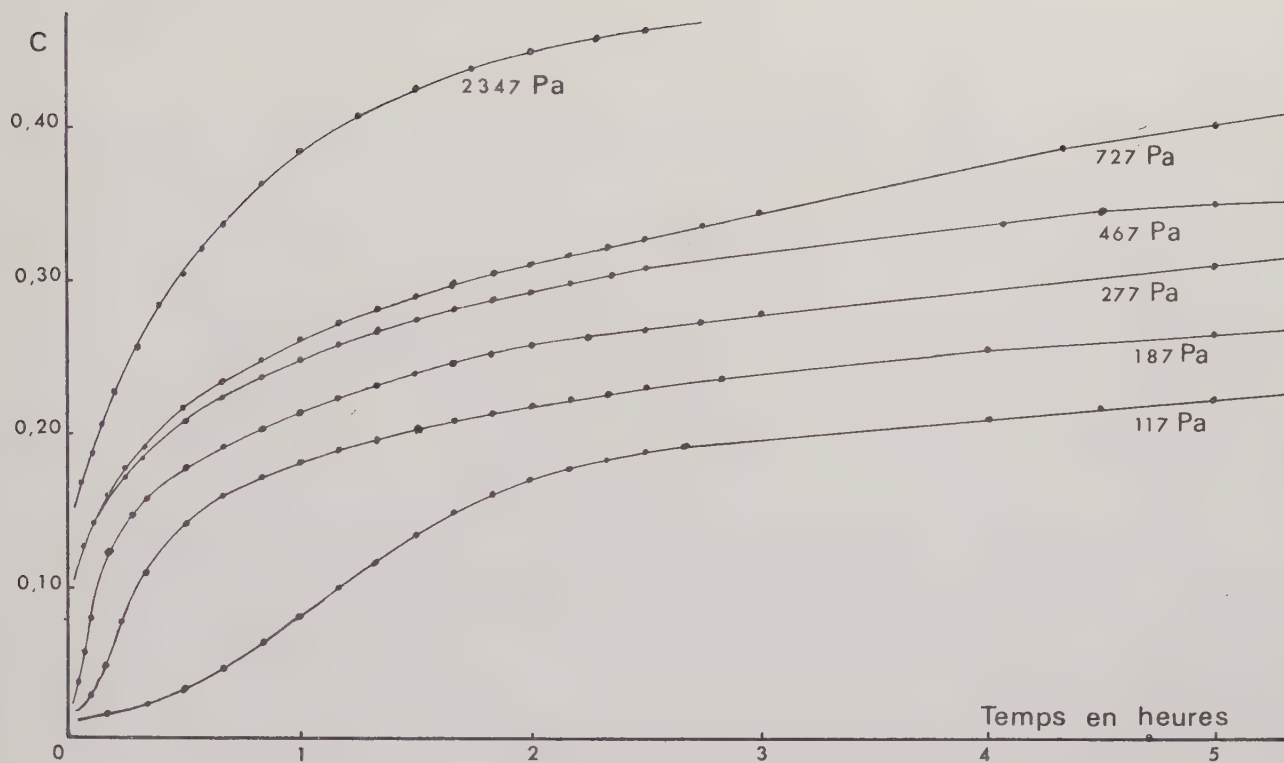


Fig. 23. Etudes cinétiques a 236°C en fonction de la pression - (BDH) -

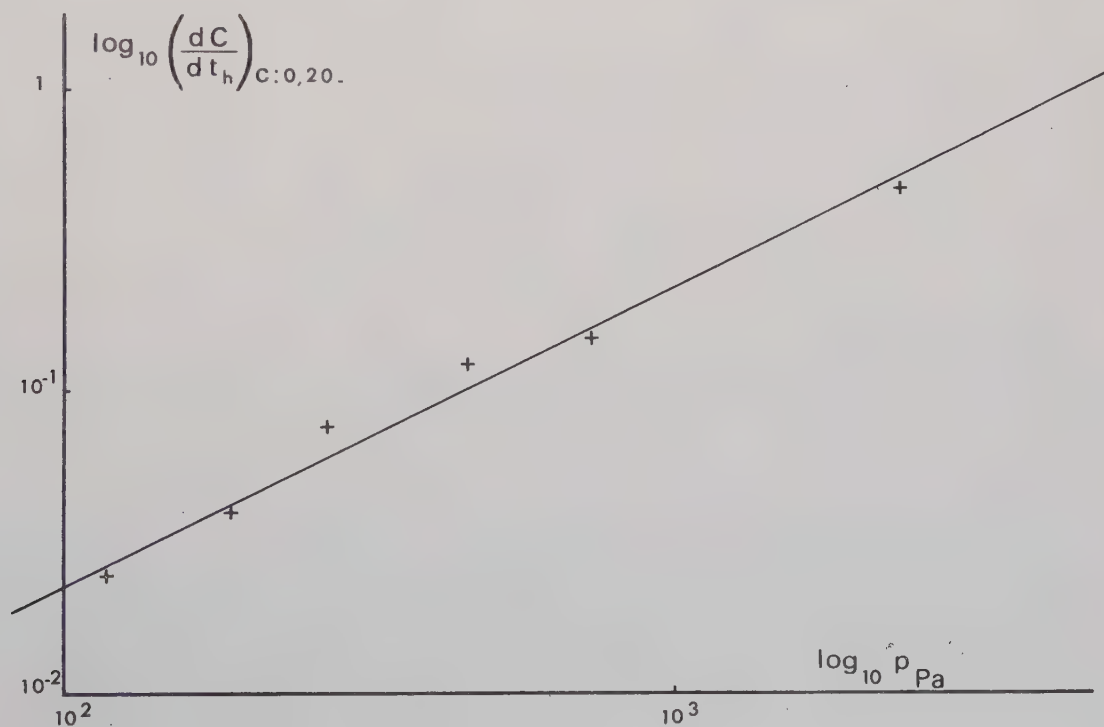


Fig. 24. Diagramme de corrélation: Vitesse - Pression - (BDH) -

La courbe relative à la plus faible pression est, comme nous l'avons dit, du "type d". Le palier observé peut s'interpréter par la formation d'un film primaire polycristallin ainsi que le suggère BENARD pour la nucléation. La valeur de ce palier correspond à un avancement de 0,018. Compte tenu de la surface spécifique ($4,13 \text{ m}^2/\text{g}$) on peut évaluer l'épaisseur moyenne du film à $21 \text{ \AA}$. Bien que nous n'ayons pu déterminer les paramètres de la maille cristalline du complexe, cette épaisseur ne peut représenter qu'un empilement de quelques "molécules". Après un temps d'induction variable, qui dépend de la pression, la vitesse croît, passe par un maximum, puis décroît. Les expressions mathématiques proposées par MAMPEL (50) sont complexes et il semble difficile de vérifier une loi à partir de ces seuls résultats expérimentaux. On peut caractériser ces trois premières cinétiques par l'ordonnée du point d'inflexion.

Tableau XIV - Influence de la pression sur l'ordonnée du point d'inflexion.

pression en Pa	C_i	$1/C_i^2$
177	0,095	111
187	0,070	204
277	0,050	400

En admettant que tous les germes sont créés au même instant et sont identiques entre eux, le nombre des germes doit être proportionnel à $1/C_i^2$. Le tableau ci-dessus montre que le nombre de germes croît avec la pression. L'interprétation proposée par BENARD, d'un développement de germes au sein d'un film primaire, n'exclut d'ailleurs pas celle plus classique d'une réactivité préférentielle aux défauts superficiels. Les résultats de l'analyse spectrographique faisant apparaître des taux d'impuretés différents pour les deux types de fluorures, sont à rapprocher de leur réactivité très différente.

On en déduit la loi :

$$(dC/dt)_{C=0,20} = 2,27 \cdot 10^{-4} p$$

(vitesse en moles.heure⁻¹ - pression en Pa.)

dans le domaine de 117 à 2347 Pa. Comme dans le cas précédent nous avons considéré que la pression d'équilibre était négligeable ($p = 22,1$ Pa pour $t = 236^\circ$).

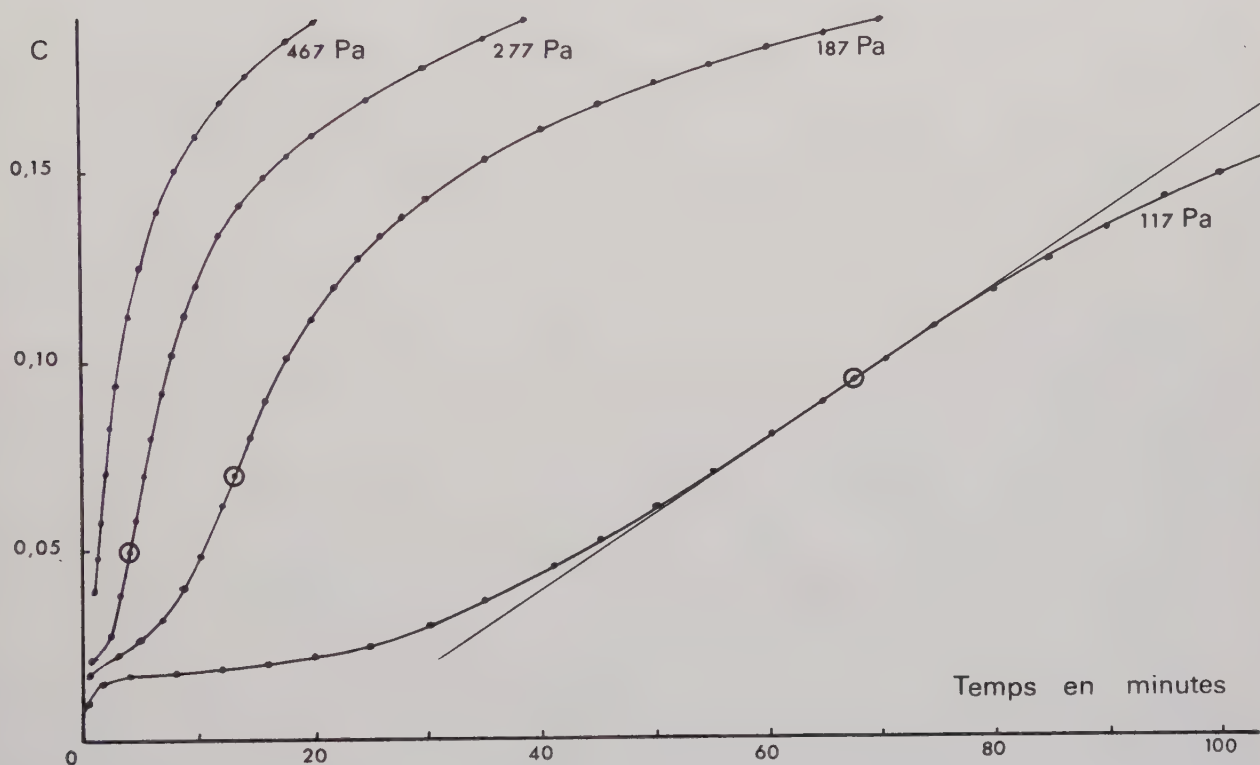


Fig. 25. Nucléation - MnF_2 : BDH -

La figure 25 traduit les résultats expérimentaux du début de la réaction aux basses pressions. A partir de 427 Pa le point d'inflexion n'est plus appréciable et on aurait pu laisser échapper l'observation de la nucléation en opérant à pression trop élevée.

En se plaçant dans les conditions de température et de pression suivantes : $p = 2350 \text{ Pa}$, $t = 65,5^\circ\text{C}$, il est possible d'observer l'édification d'un film mince. Sur la figure 26, nous avons indiqué par F l'épaisseur du film évalué précédemment et par P la valeur correspondant à une couche monomoléculaire d'hexafluorure d'uranium, physiquement liée. Le point P est calculé en adoptant pour l'aire de la molécule de UF_6 la valeur de $32,5 \text{ \AA}^2$.

L'adsorption chimique étant localisée, les molécules chimiquement liées occupent une surface inférieure à la surface développée du solide. On peut donc affirmer que la quantité correspondant à la chimisorption est inférieure ou au plus égale à la valeur de P calculée. La courbe de la figure 26 semble montrer que la chimisorption est quasi instantanée et que l'édification du film mince est un processus activé car il suppose des migrations ioniques à courtes distances. Etant donné la faible vitesse de la réaction à cette température, la manipulation n'a pas été poursuivie au-delà de 24 heures, mais il est très probable que dans ces conditions expérimentales, on passe sans discontinuité d'un film mince à une couche d'épaisseur notable.

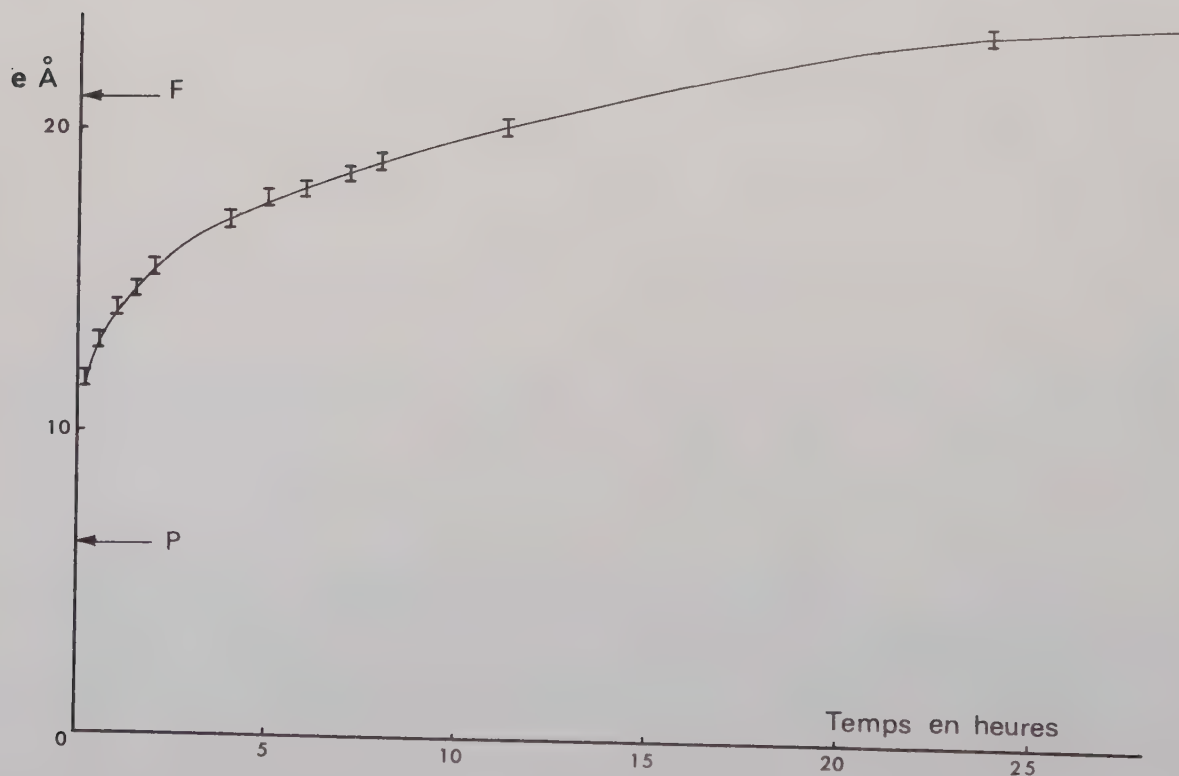


Fig. 26. Cinétique de formation du film primaire.

4°) Discussion des résultats

Les études cinétiques effectuées sur deux fluorures de manganèse d'origines différentes, présentent à la fois des points communs et des divergences qu'il convient de souligner. Bien que dans les deux cas, les cinétiques ne suivent pas de lois simples, nous avons pu en jouant sur les paramètres thermodynamiques dissocier un certain nombre de phénomènes et dégager les étapes successives de la réaction. Le tableau XV résume les résultats des deux paragraphes précédents.

Tableau XV - Etapes de la réaction

Réactif	Etape			
MnF ₂	d'adsorption chimique	du film mince	de nucléation et germination	de couche épaisse
RP	-	non observée	-	observée dès le début de la réaction
BDH	-	observée à basse pression	observée à 236 °C et p < 467 Pa	se forme à haute pression ou après germination

Les étapes sont les suivantes :

1 - Adsorption chimique

Pour la cinétique de formation du film observée à basse température, nous avons noté qu'une certaine quantité d'hexafluorure d'uranium était fixée instantanément, et nous avons attribué cette prise de poids à une adsorption chimique rapide. Il n'a pas été possible de dissocier la chimisorption initiale et la formation du film mince. On pourrait théoriquement étudier la chimisorption seule dans le domaine de température et de pression délimité par la courbe d'équilibre où la réaction ne doit pas se produire. En fait, l'expérience nous a montré que dans ces conditions, c'est-à-dire à très basse pression et haute température, nous observons de faux équilibres.

Avec le fluorure de manganèse BDH, la quantité fixée est très supérieure à la valeur maximale admissible, calculée pour une couche monomoléculaire d'hexafluorure d'uranium adsorbé. Deux causes permettent d'interpréter cet écart. D'une part comme nous travaillons à haute température les phénomènes de corrosion peuvent devenir très importants. Nous avons d'ailleurs constaté, lors d'autres essais, qu'au-delà de 350°C , il y avait une condensation de pentafluorure d'uranium sur le fil de suspension dans la zone extérieure au four. D'autre part, l'analyse spectrographique ayant montré un taux d'impuretés relativement important, celles-ci peuvent donner lieu à une adsorption chimique voire même des réactions chimiques si les conditions thermodynamiques le permettent. Avec l'échantillon d'origine RP, nous avons opéré en-dessous de 300°C . Dans ces conditions la pression d'hexafluorure d'uranium était très faible et nous n'avons aucune précision sur sa mesure. De plus, nous ne pouvons négliger la pollution de la phase gazeuse par l'acide fluorhydrique résultant de l'action de l'hexafluorure sur les parois de la thermobalance. La température du gaz introduit est très inférieure à celle de l'échantillon, et le refroidissement se traduit par une modification des conditions d'équilibre. C'est pourquoi, en introduisant de très faibles quantités successives de gaz, nous notons à chaque admission une prise de poids irréversible.

Pour ces raisons, une étude détaillée de la chimisorption de UF_6 sur MnF_2 est difficile. Nous verrons que dans d'autres cas, soit en faisant réagir un autre hexafluorure sur le fluorure de manganèse, soit en utilisant l'hexafluorure d'uranium mais avec un autre fluorure métallique, il est possible d'observer la chimisorption seule. Il est logique de penser que la chimisorption de UF_6 sur MnF_2 constitue la première étape de la réaction.

2 - Formation d'un film mince

Avec le fluorure BDH, à basse pression, la cinétique est une courbe que nous avons appelée du "type d". La quantité d'hexafluorure fixée avant la période d'incubation, est interprétée comme la formation d'un film très mince d'épaisseur moyenne évaluée à $21 \text{ \AA}$. Ce film serait polycristallin et son épaisseur correspondrait à quelques distances atomiques. En fait, il s'agit d'une épaisseur moyenne, car la réaction s'effectue avec des vitesses variables suivant les orientations des cristallites sous-jacents. De plus, la croissance de la nouvelle phase doit être évidemment anisotrope. Si l'on admet

l'existence d'un film continu, la transition entre la chimisorption et la formation de ce film suppose une migration à courtes distances des espèces dissociées. Ce phénomène est activé. Il est très probable que les impuretés superficielles jouent un rôle dans la formation du film, les migrations ioniques étant sensibles à l'influence de champs électriques. Rappelons que dans le cas de l'oxydation (51), l'interprétation de films minces fait appel aux propriétés semi-conductrices des oxydes, la diffusion dépendant essentiellement du champ électrique. Au contraire pour les couches épaisses le moteur de la diffusion ionique est le gradient de concentration. Avec le fluorure BDH, à basse température, le nombre de nucléi étant extrêmement grand, on passe sans transition du film mince à une couche d'épaisseur notable. Il en est de même avec le fluorure RP, quelque soit la température, les cinétiques de réaction étant des courbes monotones.

3 - Nucléation et germination

Ces phénomènes n'ont pu être mis en évidence que sur le fluorure impur. C'est pourquoi nous sommes conduits à faire l'hypothèse selon laquelle les impuretés superficielles, qui provoquent des distorsions dans le réseau, constitueraient des germes potentiels. Cependant le nombre de germes et leur taille dépendent de la pression. Parmi les germes potentiels seuls ceux ayant une masse supérieure à la masse critique sont susceptibles de devenir des germes de croissance. L'existence d'un film précédent une période d'incubation, nous conduit à retenir l'interprétation de BENARD pour expliquer la nucléation. Il serait intéressant de connaître les impuretés responsables de la nucléation.

Les impuretés métalliques peuvent se classer en deux groupes :

- 1 - Celles de même valence que le manganèse mais de rayon ionique différent, par exemple le magnésium, le calcium, ...
- 2 - Celles de valence différente : le sodium par exemple.

Le tableau .XIII fait ressortir que dans les deux cas, les quantités de sodium et de calcium sont presque identiques, par contre le magnésium se trouve dans ces fluorures dans le rapport de 1 à 6. Les impuretés métalloïdiques remplacent dans le réseau un ou plusieurs ions fluor. Notons que le phosphore existe dans le rapport de 1 à 40. La conclusion ne peut porter que sur une constata-

tion globale. Pour connaître le rôle exact d'une impureté, il serait nécessaire d'utiliser un fluorure très pur avec un additif connu et dosé. Cette remarque sur le rôle des impuretés nous semble avoir un intérêt pratique : l'utilisation des fluorures en vue de l'adsorption sélective des hexafluorures car on pourrait ainsi en augmenter la réactivité.

4 - Formation d'une couche d'épaisseur notable

Après la formation d'un film continu, la réaction se poursuit sous la dépendance du transfert de l'hexafluorure à travers la couche de produit formée. La vitesse est constamment décroissante et le coefficient d'expansion supérieur à l'unité. Dans les deux cas, la loi de VALENSI n'est pas vérifiée. L'écart par rapport à la théorie est dû à la texture des poudres utilisées : on ne peut attribuer à l'aire de l'interface solide-solide une valeur aussi simple que $S_0 (1 - C)^{2/3}$. L'obtention de particules sphériques et de rayons voisins est très difficile. Mis à part le cas de poudres constituées de petites billes triées par tamisage, dont les surfaces spécifiques sont très faibles, les particules sphériques très fines sont obtenues en général par des réactions du type : gaz + gaz solide + (gaz). Ce mode d'obtention n'a pas été envisagé pour MnF_2 . Enfin le frittage de la poudre ne simplifie pas le problème.

On notera que dans les deux cas la réaction n'est pas totale. A plus haute température (326 °C) nous avons atteint l'avancement de 98 % au bout d'une centaine d'heures. En augmentant la température (350 °C) la réaction se poursuit bien au-delà de la stoechiométrie proposée. Il se forme un autre composé d'addition dont nous avons déjà signalé l'existence. Au-dessus de 350 °C, les résultats sont sujet à caution pour les raisons suivantes :

- 1°) Le produit est hétérogène, car la couleur jaune-orangé, caractéristique du complexe pentavalent, indique une décomposition des complexes d'addition.
- 2°) Des réactions de corrosion se produisent sur les parois du tube laboratoire. Après ouverture de la balance on constate que du pentafluorure d'uranium volatil s'est condensé sur les parois froides les plus proches du tube laboratoire et en particulier sur le fil de suspension.

Pour limiter les réactions secondaires et la corrosion, toutes les expériences ont été effectuées en-dessous de 300 °C.

Les énergies d'activation sont respectivement de 21,2 et 14,7 kcal/mole pour les fluorures RP et BDH.

Dans les deux cas et dans différentes conditions de température et d'avancement nous avons noté une dépendance linéaire entre vitesse réactionnelle et pression du gaz.

5 °) Etude de la décomposition sous vide

La courbe d'équilibre $p = f(T)$ nous montre qu'il existe deux domaines. Sous vide ou faible pression d'hexafluorure d'uranium le composé étudié (MnF_2 , 0,6 UF_6) doit se décomposer suivant la réaction endothermique :



De plus, à la suite d'un essai effectué au-dessus de 300 °C, nous avons fait les remarques suivantes :

- Après une perte importante, le poids de l'échantillon se stabilise à une valeur supérieure à celle du fluorure de manganèse initial.
- La coloration prouve que la masse solide est hétérogène ; en particulier, on note la présence de fluorure de manganèse (blanc-rosé) et du composé d'uranium pentavalent (jaune-orangé).

Dans les essais ultérieurs la décomposition sera effectuée en-dessous de 300 °C, pour éviter les réactions secondaires.

La réaction de formation, limitée par la diffusion, est lente. En augmentant la température, on risque de provoquer le frittage. Aussi la décomposition a été étudiée sur des échantillons ayant partiellement réagi (50 - 55 %). Nous ferons l'hypothèse simple suivante : chaque particule est composée à la périphérie par le complexe (MnF_2 , 0,6 UF_6) et au coeur par MnF_2 n'ayant pas réagi.

Les courbes de la figure 27 représentent les cinétiques de décomposition ; on porte en ordonnée l'avancement réel de la réaction calculé d'après la stoechiométrie proposée. Les manipulations sont arrêtées après une perte de poids de 90 - 95 % de la prise de poids initiale.

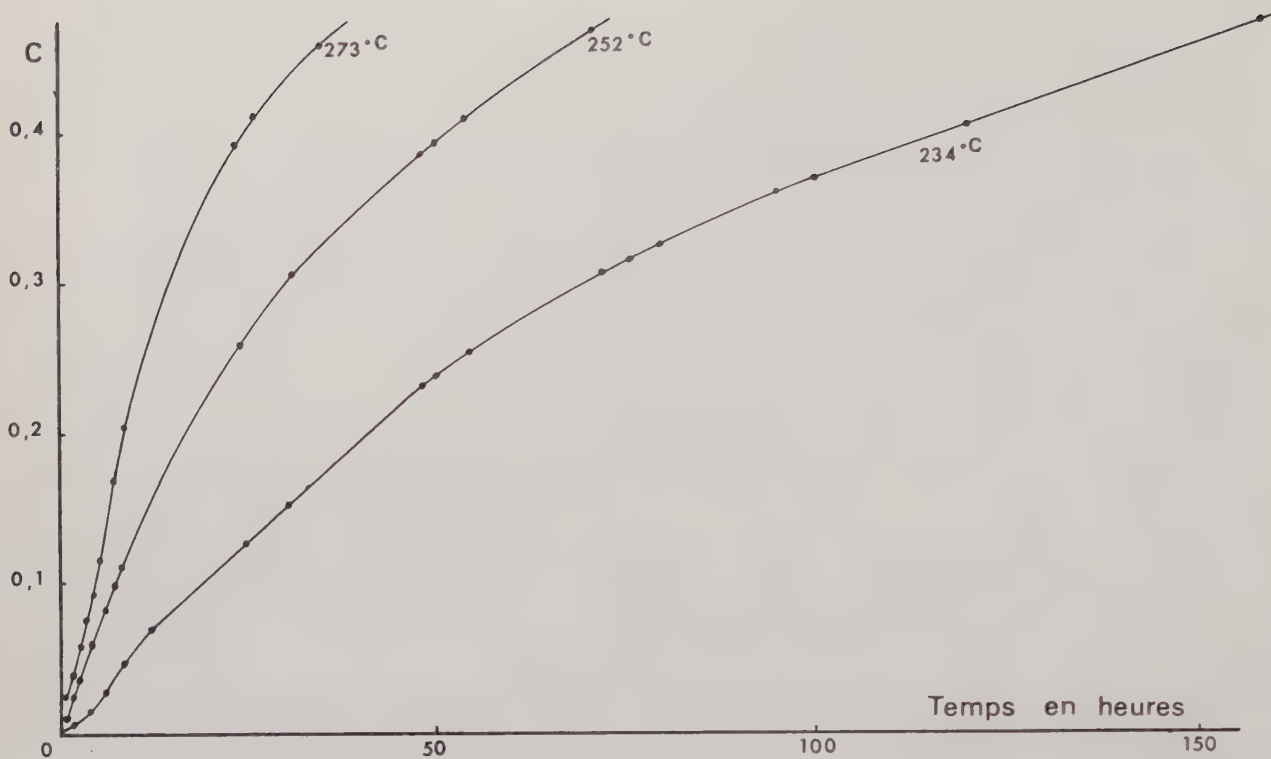


Fig.27. Cinétique de décomposition de $(\text{MnF}_2; 0,6 \text{ UF}_6)$.

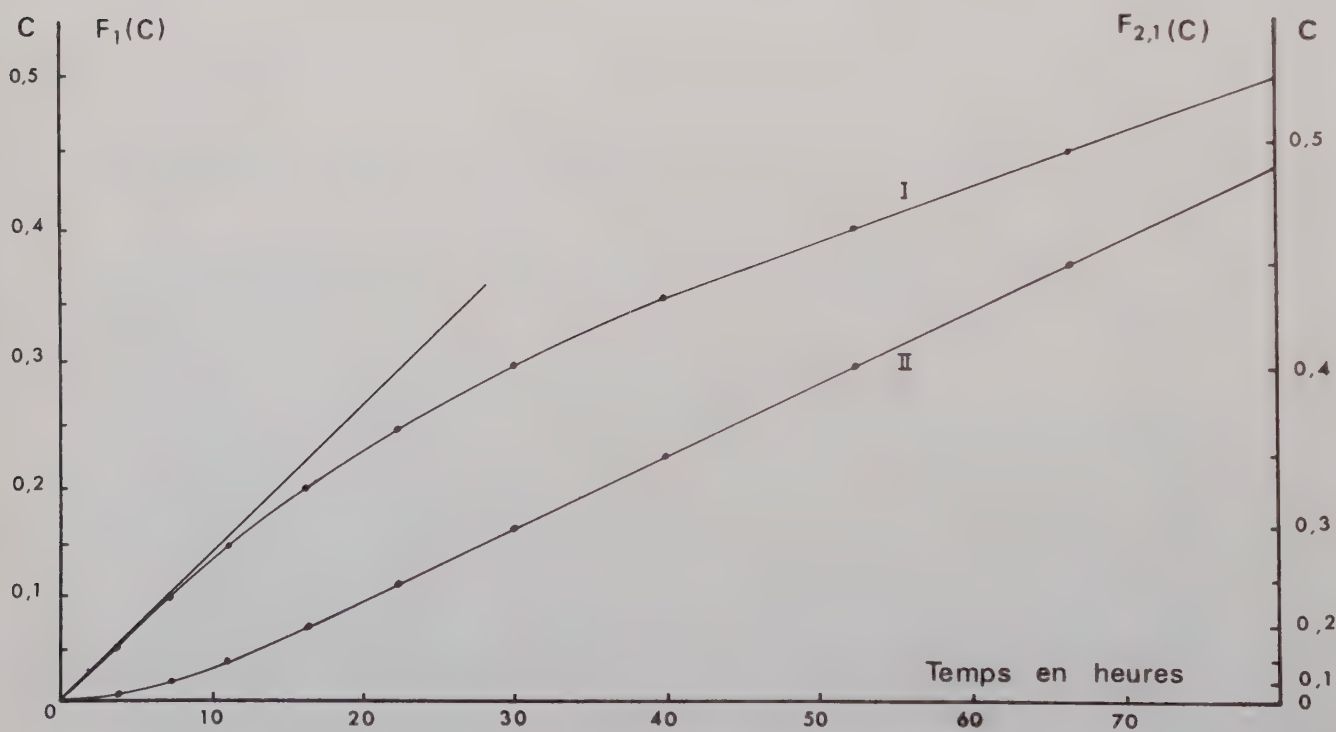


Fig.28. Vérification des lois cinétiques I et II - $t: 252^\circ\text{C}$.

La cinétique de décomposition n'est étudiée que dans l'intervalle d'avancement réel de 0 à 50 %.

Si comme nous l'avons montré, la cinétique de formation est limitée par la diffusion (le coefficient d'expansion étant supérieur à l'unité) pour la réaction inverse, la cinétique doit être d'ordre $2/3$. La transformée de VALENSI est une courbe convexe, par contre la transformée $F_1(C)$ en fonction du temps est une courbe qui tourne sa concavité vers l'axe des temps, mais au faible avancement elle peut être confondue avec sa tangente à l'origine (figure 28). Pour deux cinétique à températures différentes, le rapport des vitesses au même degré d'avancement est constant pour $C = 0,10$. Le diagramme d'Arrhénius, représenté sur la figure 29, fait apparaître une énergie d'activation de $23,2 \pm 2,6$ kcal/mole. Valeur légèrement supérieure à l'endothermicité de la réaction (20,75 kcal/mole). L'énergie d'activation du déplacement de l'interface est donc très faible.

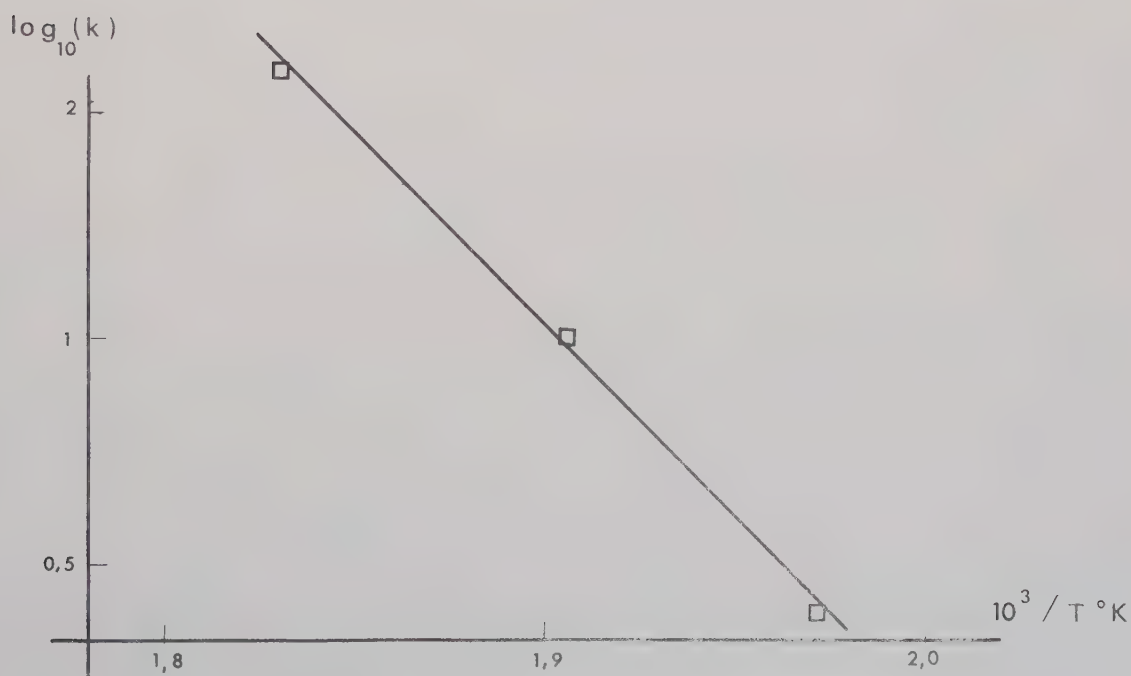
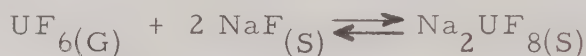


Fig.29 - Energie d'activation de la décomposition.

Remarques

- 1) Il n'est pas possible d'obtenir rapidement une pression de 10^{-2} Pa (vide limite de la pompe à diffusion de mercure). La désorption de l'hexafluorure fixé sur les parois de la balance n'est pas négligeable. Aussi le début de chaque cinétique n'est pas caractéristique et un phénomène de nucléation, création de germes de MnF_2 à la surface externe du solide, ne peut être mis en évidence.
- 2) Nous admettons implicitement que nous sommes en régime chimique, la couche ayant une faible épaisseur.

Dans le domaine étudié la réaction d'addition de l'hexafluorure d'uranium est réversible et qu'à ce titre elle est très analogue au système :



6°) Action du fluor et du trifluorure de chlore sur (MnF_2 , 0,6 UF_6)

Sur un échantillon de MnF_2 préalablement traité par UF_6 , on fait réagir F_2 ou ClF_3 . On observe une très rapide perte de poids, suivie d'une prise de poids assez faible.

La perte de poids correspond à la réaction :



La prise de poids est due à la transformation de MnF_2 qui, au coeur du grain, n'avait pas réagi avec UF_6 , la réaction de formation n'étant pas totale :



Le trifluorure de chlore réagit de façon analogue avec (MnF_2 , 0,6 UF_6). Cependant on observe en outre une augmentation de la pression attribuée à la désorption de l'hexafluorure d'uranium des parois par action du trifluorure de chlore. La réaction (I) se ralentit mais en renouvel-

lant la phase gazeuse, on note une nouvelle variation de poids. Par contre avec le fluor, la pression reste sensiblement constante.

La courbe de la figure 30 illustre ces observations. Il est très intéressant de remarquer que MnF_2 est intégralement transformé en MnF_3 , la valeur expérimentale est très voisine de celle calculée théoriquement. Cela justifie l'écriture de l'équation (I). L'équilibre (II) n'étant pas connu, nous ne pouvons rien dire sur la variation d'enthalpie de la réaction (I).

En conclusion nous retiendrons les résultats suivants : le fluor ou le trifluorure de chlore décompose le complexe $(\text{MnF}_2, 0,6 \text{ UF}_6)$ en donnant le trifluorure de manganèse.

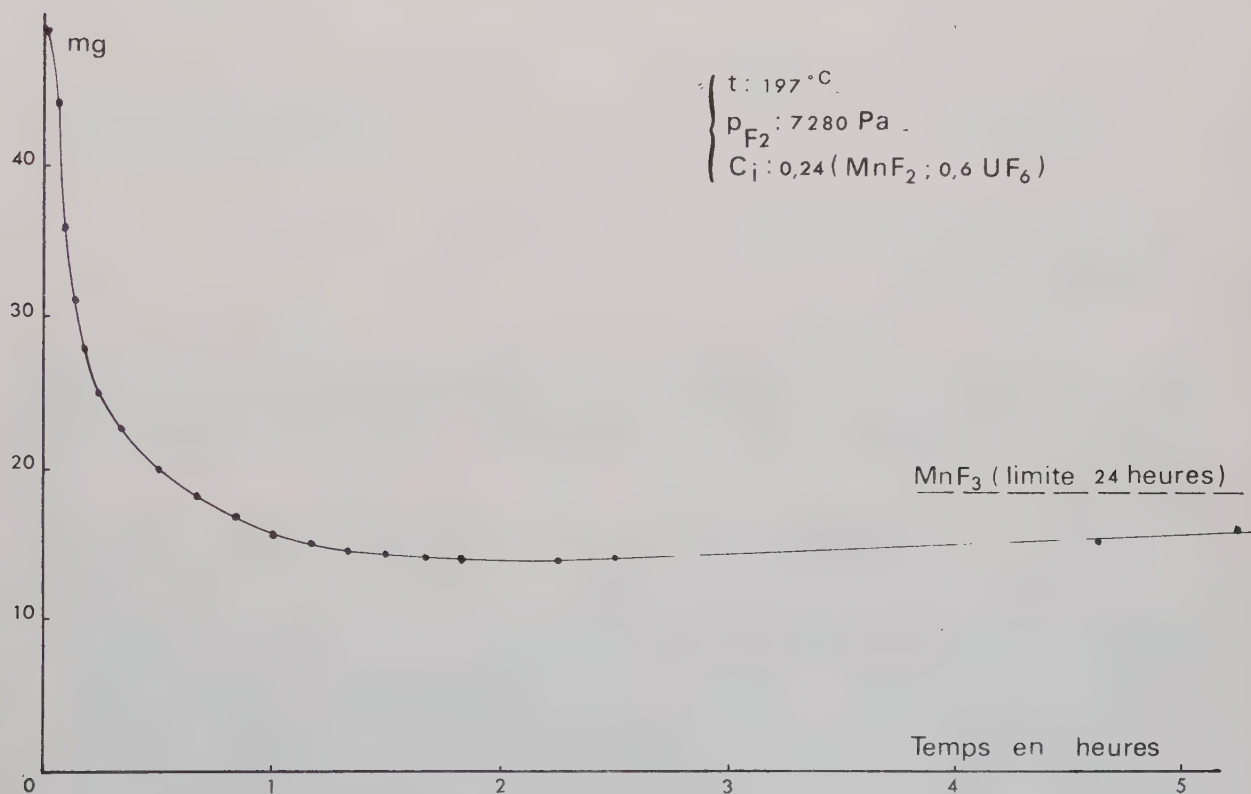


Fig.30. Action du Fluor sur MnF_2 ayant partiellement réagi avec UF_6 .

C - SYSTEME WF_6 / MnF_2

Les essais de préparations dans les enceintes réactionnelles (tableau IX du chapitre IV) nous ont montré qu'apparemment l'hexafluorure de tungstène ne réagissait pas avec le fluorure de manganèse dans les conditions de température et de pression indiquées. Nous avons donc fait l'hypothèse d'une réaction superficielle (chimisorption) non suivie d'une réaction de masse. Pour accroître la sensibilité des mesures, nous plaçons dans la nacelle de platine de la balance, une quantité notable de fluorure (250 mg environ). Nous utilisons le fluorure d'origine RP, pour limiter au maximum le rôle des impuretés sur la chimisorption.

1°) Etude préliminaire

Si l'on fait agir à $130^\circ C$ sur le fluorure de manganèse une faible pression (100 Pa) d'hexafluorure de tungstène, on observe une cinétique très lente d'augmentation de poids. Elle se stabilise à une valeur constante entre 30 et 70 heures. Cette prise de poids est de 7,64 mg/g pour un échantillon de 4,8 m²/g. Pour une autre manipulation identique, nous trouvons la valeur de 7,97. En admettant que cette quantité représente le poids d'une couche monomoléculaire d'hexafluorure de tungstène, l'aire de la molécule de WF_6 occupant un site actif de la surface est de $29,7 \text{ \AA}^2$. Cet ordre de grandeur est parfaitement acceptable et justifie l'hypothèse d'une couche monomoléculaire.

En augmentant la pression de 100 à 1066 Pa, la quantité adsorbée reste constante. Il n'est pas possible de tracer l'isotherme dans ces conditions, la saturation étant atteinte dès la pression de 100 Pa.

Au-delà de 1066 Pa, on observe un accroissement de la prise de poids en fonction du temps. Par exemple à $150^\circ C$, sous une pression de 10^4 Pa, la quantité d'hexafluorure fixée au bout de 168 heures est de 126,4 mg/g, ce qui correspondrait théoriquement à 16 couches de WF_6 . Cette nouvelle prise de poids est attribuée sans équivoque à une réaction chimique.

Remarque : La balance est donc un instrument sensible pour mettre en évidence une réaction chimique. Sans pouvoir déterminer la pression d'équilibre, on peut savoir si dans des conditions données de température et de pression, on se trouve dans le domaine de la chimisorption ou dans celui d'une réaction. En particulier, pour la préparation n°3, (tableau IX - Chapitre IV), la réaction est théoriquement possible.

2°) Influence de l'acide fluorhydrique

La réaction est très lente, mais en renouvelant la phase gazeuse, la réaction s'accélère. Il est donc probable qu'une impureté gazeuse inhibe la réaction. L'impureté la plus probable est l'acide fluorhydrique. Quatre cinétiques ont été étudiées dans les mêmes conditions de température (130°C) et de pression d'hexafluorure de tungstène (13 333 Pa) mais en utilisant soit des mélanges $WF_6 + HF$, soit WF_6 distillé.

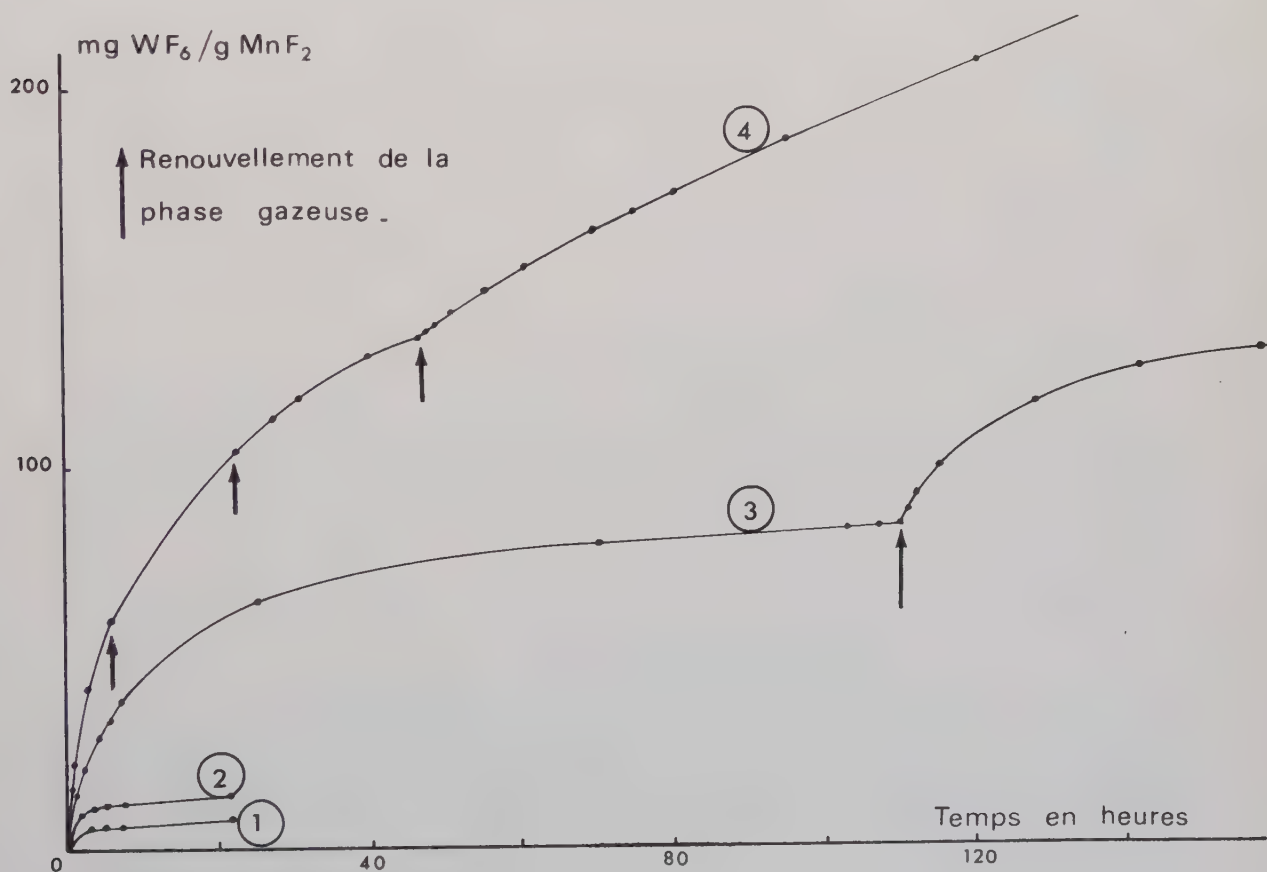


Fig. 31. Cinétiques de réaction WF_6 / MnF_2 .
Pollution par HF -

Les quatre courbes de la figure 31 correspondent respectivement à :

n° 1 : WF_6 avec 2,5 % HF.

n° 2 : WF_6 avec 1,4 % HF.

n° 3 : WF_6 distillé, avec renouvellements de la phase gazeuse.

n° 4 : WF_6 distillé, avec "rinçage" préalable de la balance à faible pression.

Des traces d'acide fluorhydrique, dues entre autres causes à l'action de l'hexafluorure sur les parois, sont suffisantes pour ralentir considérablement la réaction. Cela explique l'échec des préparations et en particulier celui de la préparation n°3 (tableau IX - Chapitre IV). On peut interpréter l'action inhibitrice de HF par l'adsorption préférentielle de ce gaz, limitant la chimisorption de WF_6 .

Ces différents essais montrent que WF_6 est susceptible de réagir avec MnF_2 en donnant un complexe qui n'a pu être identifié.

D - ACTION DE MoF_6 SUR MnF_2

Disposant avec la thermobalance métallique d'un instrument particulièrement bien adapté à l'étude de l'adsorption des hexafluorures, nous avons effectué avec MoF_6 des essais identiques à ceux réalisés avec WF_6 .

1°) Essais préliminaires

A 130°C et sous une pression de 133 Pa d'hexafluorure de molybdène, on observe pour un échantillon de MnF_2 de 6 m²/g, une prise de poids rapide suivie d'une cinétique lente. Au bout de 50 heures, la quantité irréversiblement liée à cette tempé-

rature est de 6,59 mg/g. En formulant les mêmes hypothèses que dans le paragraphe précédent, l'aire de la molécule occupant un site actif de la surface est de $31,6 \text{ \AA}^2$, valeur très voisine de celle déterminée avec WF_6 ($29,7 \text{ \AA}^2$). Si l'on augmente la pression de 133 à 43.300 Pascals, on note une faible prise de poids et en première approximation, l'isotherme peut être assimilée à une droite de faible pente. Cette isotherme est décrite réversiblement et correspond à une adsorption physique des molécules de MoF_6 au-dessus d'une couche monomoléculaire de MoF_6 chimiquement liée. A l'inverse de ce qui se produit avec le système WF_6/MnF_2 , nous n'observons pas de réaction chimique. Il n'est pas possible d'augmenter la pression au-delà de 43.300 Pa, les courants de convection rendant toute mesure précise impossible.

2°) Etude de l'adsorption physique

La courbe de la figure 32 représente une isobare tracée pour la pression de 26.600 Pa dans l'intervalle de température de 25 à 350°. La courbe a une forme exponentielle et l'asymptote horizontale correspond à la quantité chimisorbée. La rétention, sous vide à 250°C, est de 7,38 mg/g, cette valeur est légèrement supérieure à la valeur indiquée dans l'étude préliminaire. Dans ces conditions la nouvelle valeur de l'aire du site serait de $28,2 \text{ \AA}^2$.

Il est nécessaire d'étudier l'adsorption physique à basse température afin d'explorer un domaine suffisamment étendu de pression relative. Deux isothermes ont été étudiées à 28 et 49°C. Les résultats sont représentés sur la figure 33. Les quantités portées en ordonnées donnent la masse totale de MoF_6 fixée, en prenant pour origine $q_{\text{chim.}} = 7,38$. La forme de la courbe suggère une isotherme du type II, mais les valeurs expérimentales ne vérifient pas l'équation BET dans le domaine de pressions relatives 0,05 - 0,35.

Ne connaissant pas la quantité correspondant à une couche monomoléculaire d'hexafluorure de molybdène adsorbé physiquement, on calcule à priori cette valeur. Par applications de la formule $4 \times 0,866 \left(\frac{M}{4 \sqrt{2} \rho d} \right)^{2/3}$, l'aire de la molécule est de $29,3 \text{ \AA}^2$, ce qui correspond à une masse de 7,13 mg de MoF_6 par gramme de MnF_2 .

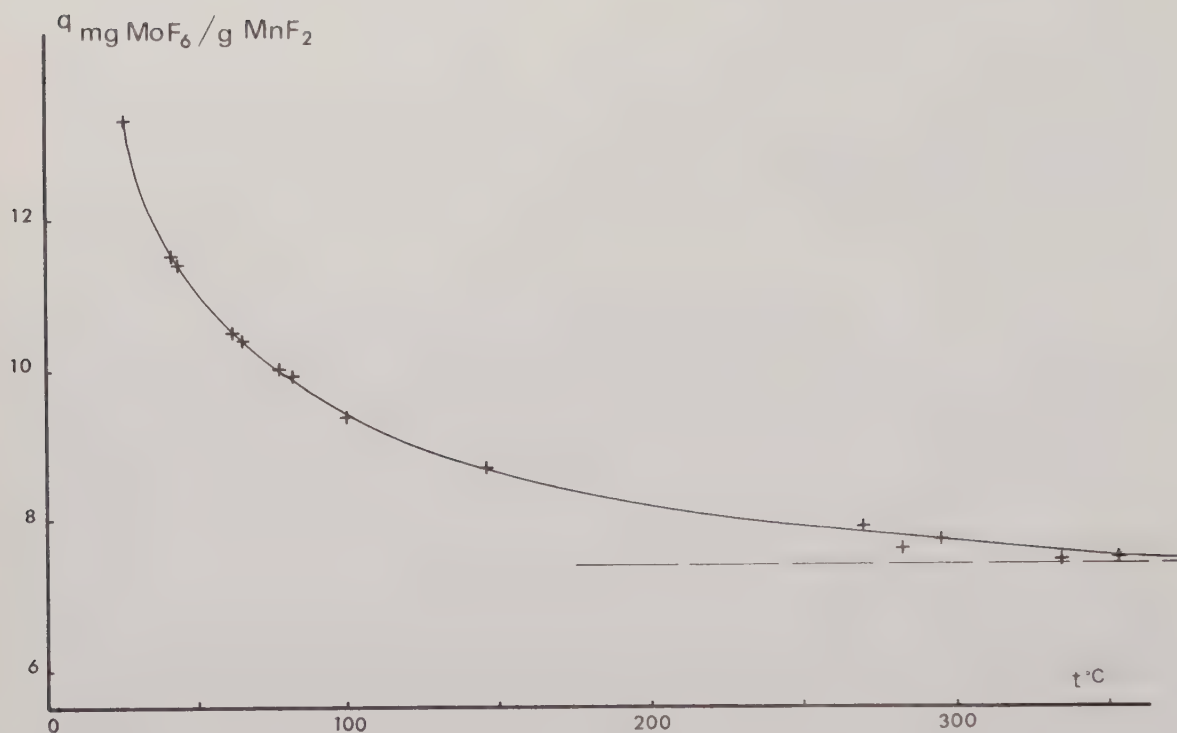


Fig. 32. Isobare d'adsorption de MoF₆ sur MnF₂.

L'équation de Clapeyron appliquée aux parties réversibles des isothermes permet de calculer les valeurs de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité q ou du recouvrement θ . Pour la première couche cette énergie est décroissante et devient constante à partir de la deuxième couche (figure 34). D'après OSBORNE et ses collaborateurs (74) la chaleur de condensation est de 6,4 kcal/mole à 311,65°K. On remarque que la valeur constante trouvée 4,7 kcal/mole est inférieure à la chaleur de condensation.

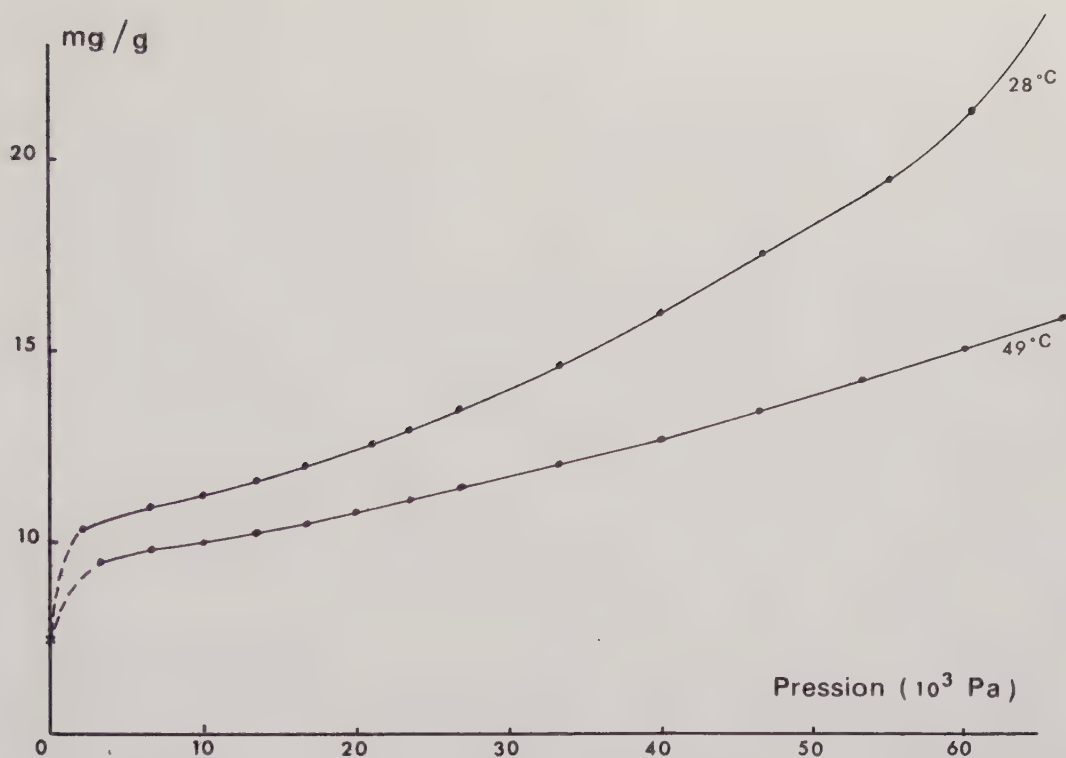


Fig. 33. Isothermes d'adsorption de MoF_6 par MnF_2 .

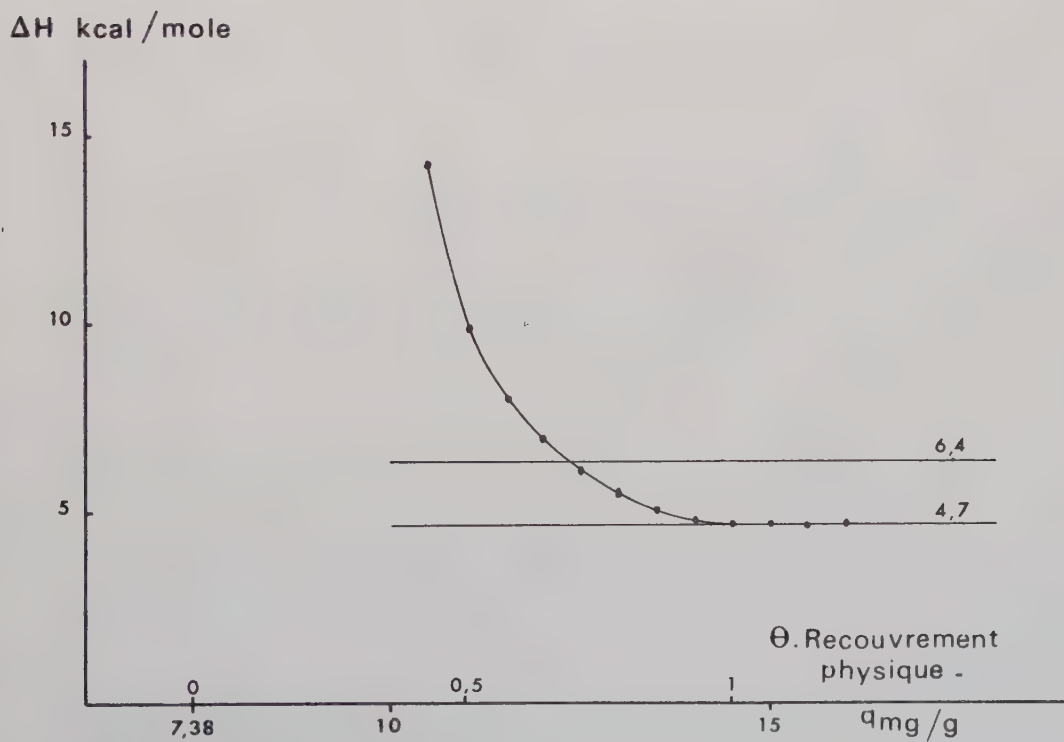


Fig. 34. Chaleur d'adsorption en fonction du recouvrement.

En conclusion, l'action de MoF_6 sur MnF_2 peut se résumer de la manière suivante : après une adsorption chimique très fortement liée, l'hexafluorure de molybdène s'adsorbe physiquement en couche multimoléculaire. Cependant il n'est nullement exclu qu'à très haute pression il n'y ait pas de réaction :

$\text{MnF}_2 + x \text{MoF}_6 \longrightarrow (\text{MnF}_2, x \text{MoF}_6)$. Nous savons (13) que dans le cas des systèmes hexafluorures / fluorure de sodium, les pressions d'équilibre de MoF_6 pour former les complexes Na_2MoF_8 et NaMoF_7 sont, pour une température donnée, très supérieures aux pressions d'équilibre des complexes Na_2UF_8 , Na_2WF_8 et NaUF_7 , NaWF_7 .

E - SYSTEME : UF_6 / MnF_3

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que les réactions observées à haute température entre UF_6 et MnF_3 sont en fait les réactions entre UF_6 et MnF_2 .

Par méthode thermogravimétrique, nous nous proposons d'étudier le comportement de MnF_3 avec UF_6 . Comme le fluorure de manganèse III s'hydrolyse à l'air, ce corps préparé in-situ par action du fluor sur le fluorure de manganèse II. Cette méthode à l'avantage de nous donner un fluorure rigoureusement anhydre, mais dont la surface spécifique ne peut être mesurée.

1°) Isobares

La pression d'hexafluorure d'uranium étant fixe et égale à 4 000 Pa, nous notons les variations de poids en fonction de la température. La courbe n°1 de la figure 35 appelle les observations suivantes :

- 1°) A des températures inférieures à 100°C environ, l'hexafluorure s'adsorbe physiquement au-dessus d'une couche monomoléculaire fortement liée.

- 2°) Entre 100° et 250°C, l'adsorption physique est négligeable. Seule l'adsorption chimique, partiellement réversible, est observée.
- 3°) En maintenant la température fixe et égale à 270°C, la quantité d'hexafluorure fixée croît en fonction du temps et nous n'observons pas de limite. Cette prise de poids isotherme correspond à une réaction chimique.

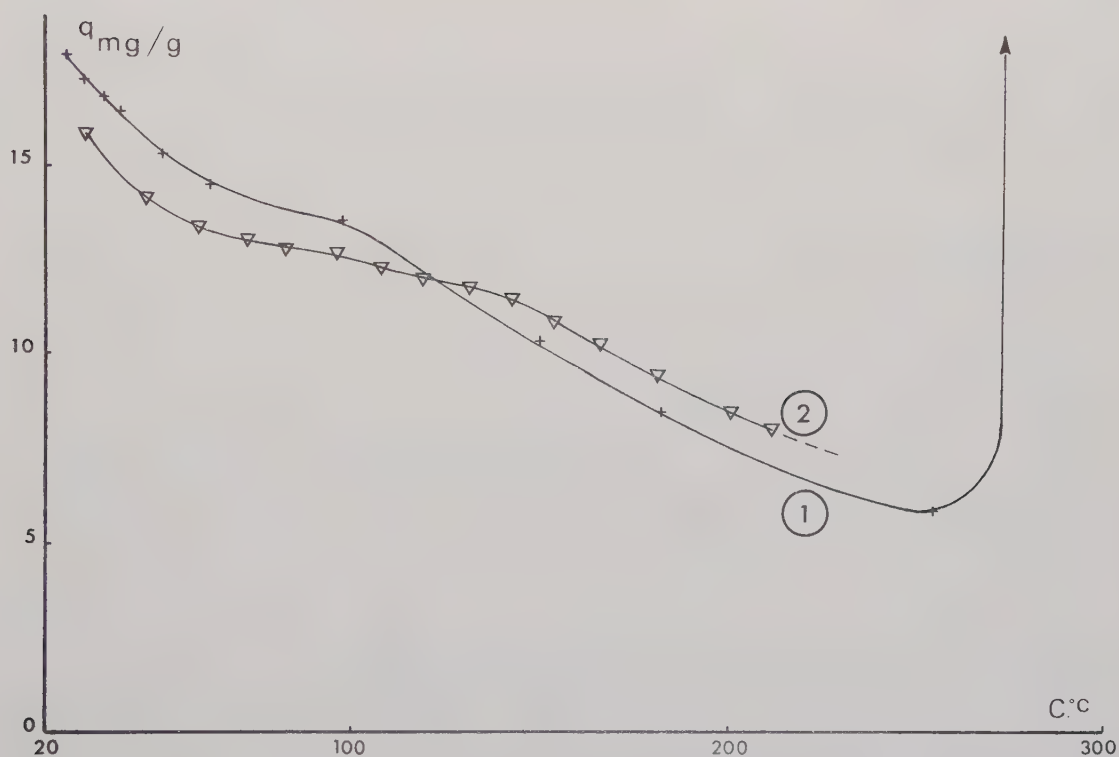


Fig. 35. Isobares d'adsorption de AlF_3 sur MnF_3 .

Nous avons régénéré le fluorure de manganèse III par un traitement au fluor dans les mêmes conditions que sa formation première. Il est néanmoins possible que la surface spécifique ne soit pas rigoureusement identique à celle du cas précédent.

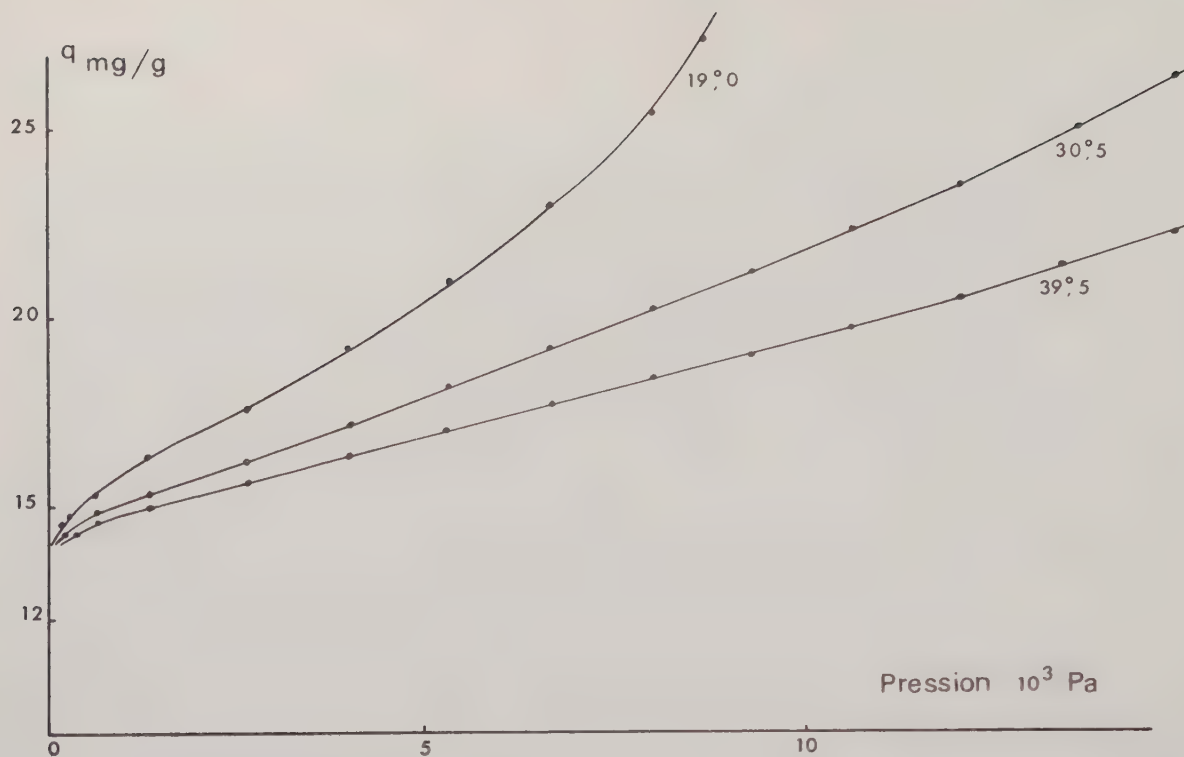


Fig. 36. Isothermes d'adsorption UF_6 sur MnF_3 .

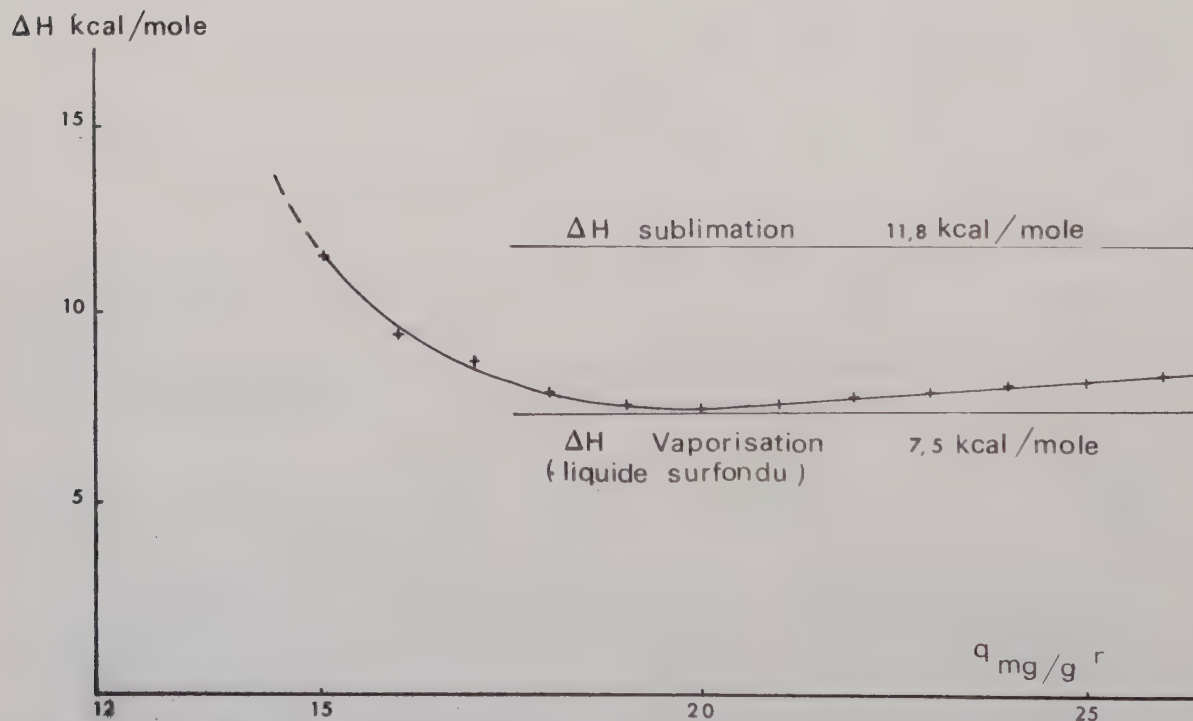


Fig. 37. Chaleur d'adsorption d' UF_6 sur MnF_3 .

La courbe n°2 de la figure 35 représente l'isobare obtenue avec l'échantillon régénéré. Au décalage près, la première partie de la courbe est qualitativement identique à celle de la courbe n°1. Par contre, la deuxième partie est beaucoup moins reproductible, car on observe des faux équilibres dus à la compétition de deux phénomènes :

- 1°) Désorption des molécules chimisorbées par accroissement de la température.
- 2°) Augmentation de la masse, par réaction entre UF_6 et MnF_2 .

C'est pourquoi, il n'est pas possible d'étudier la chimisorption.

2°) Isotherme d'adsorption physique au-dessus de la couche chimisorbée

Aux températures comprises entre 20 et 50°C, au-dessus d'une rétention correspondant à la chimisorption, on observe une adsorption réversible en fonction de la pression du gaz. On applique donc la relation de Clapeyron aux deux isothermes 19° et 30,5° de la figure 36. Sur la figure 37, représentant la variation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité adsorbée, l'énergie est décroissante, puis se fixe à une valeur de 7,5 à 8,5 kcal/mole. Cette valeur de l'énergie est supérieure à la chaleur de sublimation à cette température (11,8 kcal/mole), mais est très voisine de la chaleur de vaporisation extrapolée en-dessous du point triple pour la température de 24,75° soit 7,5 kcal/mole. Il est d'ailleurs normal de considérer la phase adsorbée comme un film bidimensionnel dont l'état est plus proche de l'état liquide que de l'état solide. Ce qui justifie l'extrapolation en-dessous du point triple (liquide surfondu).

Le comportement du système $\text{UF}_6 / \text{MnF}_3$ est donc analogue à celui du système $\text{MoF}_6 / \text{MnF}_2$. Dans les deux cas, nous observons une adsorption physique multimoléculaire au-dessus d'une adsorption chimique. Cependant la comparaison des deux isobares traduit d'une façon qualitative la différence existant entre les deux chimisorptions.

CONCLUSIONS GENERALES ET RESUME

Notre travail avait pour objet l'étude des réactions des hexafluorures d'uranium, de tungstène et de molybdène avec le fluorure de manganèse.

1°) Nous avons préparé et identifié par analyse chimique et diffraction des rayons X les complexes suivants :

a) $(\text{MnF}_2, 0,6 \text{ UF}_6)$ ou $(\text{Mn}_5^{\text{II}} \text{U}_3^{\text{VI}} \text{F}_{28})$ obtenu par action de UF_6 sur MnF_2 à des températures inférieures à 300°C .

La réaction $\text{UF}_{6(\text{G})} + 5/3 \text{MnF}_{2(\text{S})} \rightleftharpoons 1/3 (\text{Mn}_5 \text{U}_3 \text{F}_{28})$ est réversible. Nous avons établi l'équation de la courbe d'équilibre $\log_{10} p_{\text{mm}} = 8,35 - 4,64 \cdot 10^3/T$ et calculé une variation d'enthalpie $\Delta H = -21,2 \text{ kcal/mole}$.

b) $(\text{MnF}_2, 1,2 \text{ UF}_5)$ ou $(\text{Mn}_5^{\text{II}} \text{U}_6^{\text{V}} \text{F}_{40})$ préparé par décomposition vers $400-450^\circ\text{C}$ avec perte de fluor des complexes d'uranium hexavalent ou par réaction solide-solide entre MnF_2 et UF_5 à 400°C .

2°) A 325°C , il se forme une nouvelle phase de composition non déterminée.

3°) La cinétique de formation du complexe $(\text{Mn}_5 \text{U}_3 \text{F}_{28})$ a été étudiée par thermogravimétrie. Un travail préalable nous a montré qu'au cours d'un traitement thermique sous vide, l'échantillon de

fluorure de manganèse se fritte et que "l'hydrolyse superficielle" est négligeable. Les échantillons de fluorure de manganèse utilisés n'étant pas assimilables à des ensembles de sphères de rayons équivalents, aucune loi cinétique simple n'est vérifiée. Cependant l'étude de l'influence des paramètres pression et température, nous a permis de préciser le mécanisme de la cinétique. Utilisant deux échantillons d'origines différentes, nous avons mis en évidence l'influence des impuretés sur la réactivité.

4°) WF_6 réagit sur MnF_2 en donnant un complexe non identifié. Nous avons montré que l'acide fluorhydrique ralentissait considérablement la vitesse de réaction.

5°) MoF_6 ne semble pas réagir avec MnF_2 . L'action se limite à une adsorption chimique, et, à basse température, on observe une adsorption physique sur la couche chimisorbée.

Bien que l'on ait noté une analogie entre les systèmes UF_6/MnF_2 et UF_6/NaF , la généralisation de l'existence de groupements complexes d'uranium nécessiterait une étude structurale approfondie.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) WEINSTOCK (B.)
The 25 year revolution in hexafluoride chemistry.
Chemical and Engineering News, vol. 42, n° 28, septembre 1964,
pp. 86 - 100
- (2) CLAASSEN (H. H.)
Force constants of metal fluorides.
J. of Chemical Physics, vol. 30, n° 4, avril 1959, pp. 968-972
- (3) (a) O'DONNELL (T. A.) et STEWART (D. F.)
Reactivity of transition metal fluorides. I, ...
Inorganic Chemistry, vol. 5, n° 8, août 1966, pp. 1434-1437
- (b) O'DONNELL (T. A.) STEWART (D. F.) et WILSON (P.)
Reactivity of transition metal fluorides. II, ...
Inorganic Chemistry, vol. 5, n° 8, août 1966, pp. 1438-1441
- (c) O'DONNELL (T. A.) et STEWART (D. F.)
Chemical reactions of molybdenum hexafluoride
J. of Inorganic Nuclear Chemistry, vol. 24, 1962, pp. 309-314
- (4) (a) RUFF (O.) et EISNER (F.)
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
vol. 38, 1905, p. 742
vol. 40, 1907, p. 2926
- (b) RUFF (O.) et HEINZELMANN (A.)
Uranium hexafluoride
Z. für anorganische und allgemeine Chemie, vol. 75, 1911, p. 63
- (5) GROSSE (A. V.)
A method for handling and purifying UF_6 in glass vessels by means
of alkali fluoride getters.
Rapport américain MDDC 1083, 1945

- (6) MARTIN (H.) ALBERS (A.) et DUST (H. P.)
Doppelfluoride des Uranhexafluorids.
Z. für anorganische und allgemeine Chemie, vol. 265, 1951,
pp. 128-138
- (7) (a) CATHERS (G. I.) BENNETT (M. R.) et JOLLEY (R. L.)
Formation and decomposition reactions of the complexe $\text{UF}_6 \cdot 3 \text{NaF}$
Rapport américain ORNL - CF 57-4-25, 1957
- (b) CATHERS (G. I.) BENNETT (M. R.) et JOLLEY (R. L.)
 $\text{UF}_6 \cdot 3 \text{NaF}$ complexe formation and decomposition.
Industrial and Engineering Chemistry, vol. 50, n°11, novembre 1958
pp. 1709-1710
- (8) WORTHINGTON (R. E.)
The reactions of NaF with UF_6 and HF
Rapport anglais IGR - R/CA.200, 1957
- (9) (a) MASSOTH (F. E.) et HENSEL (W. E.)
Kinetics of the reaction of UF_6 with NaF ...
Rapport américain GAT - 230, 1958
- (b) MASSOTH (F. E.) et HENSEL (W. E.)
Kinetics of the reaction of UF_6 with NaF
J. of Physical Chemistry, vol. 62, 1958, pp. 479-481
J. of Physical Chemistry, vol. 63, 1959, pp. 697
- (10) KATZ (S.)
Apparatus for gazometric study of solid-gas reaction, NaF with
 HF and UF_6
Rapport américain ORNL - 3497, 1963
- (11) Mac NEESE (L. E.)
An experimental study of sorption of UF_6 by NaF ...
Rapport américain ORNL - 3494, 1963, 127 p.
- (12) (a) PEKA (I.)
Kinetics of the reaction between NaF and UF_6
Collection of Czechoslovak Chemical Communications, vol. 30, 1965
pp. 217-222

- (b) PEKA (I.)
Untersuchung der Reaktion des Uran (VI) fluorids mit einigen festen Fluoriden.
Collection of Czechoslovak Chemical Communications, vol. 31, 1966 pp. 4245-4251
- (13) (a) KATZ (S.)
A laboratory evaluation of chemical and physical phenomena associated with cyclic sorption-desorption of UF_6 on NaF.
Rapport américain ORNL P. 321, 1964
- (b) KATZ (S.)
Use of high surface area NaF to prepare MF_6 , 2 NaF complexes with UF_6 - WF_6 - MoF_6
Inorganic Chemistry, vol. 3, n° 11, novembre 1964, pp. 1598-1600
- (c) KATZ (S.)
Preparation of MF_6 , NaF complexes with UF_6 - WF_6 and MoF_6
Inorganic Chemistry, vol. 5, n° 4, avril 1966, pp. 666-668
- (14) MALM (J. G.) et SELIG (H.)
Preparation and properties of NaUF_7 - Na_2UF_8 - KUF_7 and K_2UF_8
Rapport américain TID 1.6242, 1962, 9 p.
- (15) SHEFT (I.) HYMAN (H. H.) ADAMS (R. M.) KATZ (J. J.)
Fluorine 18 exchange between UF_6 and metal fluorides
J. of the American Chemical Society, vol. 83, janvier 1961, pp. 291-294
- (16) MALM (J. G.) SELIG (H) et SIEGEL (S)
Complex compounds of UF_6 with NaF and KF
Inorganic Chemistry, vol. 5, n° 1, janvier 1966, pp. 130-132
- (17) PEKA (I.) SEDLÁKOVÁ (L.) et SÝKORA (F.)
Einige physikalisch-Chemische Eigenschaften des $\text{Na}_2(\text{UF}_8)$
Collection of Czechoslovak Chemical Communications, vol. 31, 1966 pp. 4449-4452
- (18) HARGREAVES (G. B.) et PEACOCK (R. D.)
Higher complex fluorides of molybdenum
J. of the Chemical Society (London), 1958, pp. 4390-4393

- (19) Anonyme
2,6. Sorption of PuF_6 by metal fluorides.
Rapport américain ORNL 3830, s.d., pp. 85-87.
- (20) NIKOLAEV (N.S.) et SUKHOVERKHOV (V.F.)
New complex compounds of MoF_6 - WF_6 and UF_6 with
 CsF and NH_4F .
Doklady Akademii Nauk SSSR, vol. 136, n°3, 1961, pp. 621-623
- (21) VOLAVSEK (B.)
The system UF_6 - NH_4F
Croatica Chemical Acta, vol. 33, 1961, pp. 181-186
- (22) (a) PENNEMAN (R.A.) STURGEON (G.D.) et ASPREY (L.B.)
Fluoride complexes of pentavalent uranium.
Rapport américain LADC 5861, septembre 1963, 13 p.
- (b) PENNEMAN (R.A.) STURGEON (G.D.) et ASPREY (L.B.)
Fluoride Complexes of pentavalent uranium.
Inorganic Chemistry, vol. 83, n°1, janvier 1964, pp. 126-129
- (c) STURGEON (G.D.) PENNEMAN (R.A.) KRUSE (F.H.) et
ASPREY (L.B.)
Synthesis and cristallographic properties of single crystals of
alkali uranium (V) fluoride complexes.
Inorganic Chemistry, vol. 4, n°5, mai 1965, pp. 748-750
- (23) CHARPIN (P.)
Structure cristalline des hexafluorures complexes d'uranium
V et d'argent, de potassium, d'ammonium, de rubidium ou
de thallium.
Compte rendus des Séances de l'Académie des Sciences,
Tome 260, 15 février 1965, pp. 1914-1916
- (24) BOUGON (R.) et PLURIEN (P.)
Formation de complexes, à partir de UF_6 et AgF .
Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences,
Tome 260, 12 avril 1965, pp. 4217-4218.
- (25) RAMPY (G.A.)
Ammonium uranium (V) fluoride and potassium uranium (V)
fluoride.
Rapport américain GAT - T 697, novembre 1959, 13 p.

- (26) NGUYEN-NGHI et alii.
Contribution à l'étude d'un fluorure complexe d'uranium pentavalent et d'ammonium...
Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences,
tome 260, 15 février 1965, pp. 1963-1966
tome 260, 22 février 1965, pp. 2229-2232
- (27) RUDORFF (W.) et LEUTNER (H.)
Über ein Natrium - Uran (V) - Fluorid, Na_3UF_8
Annalen der Chemie, vol. 632, 1960, pp. 1-7
- (28) COX (B.) SHARP (D. W. A.) SHARPE (A. G.)
Complex fluorides Part. V. Complexes formed by MoF_6 , WF_6 and RhF_6
J. of the Chemical Society (London), 1956, pp. 1242-1244
- (29) (a) HARGREAVES (G. B.) et PEACOCK (R. D.)
Some fluoromolybdates (V) and fluorotungstates (V)
J. of the Chemical Society (London), 1957, pp. 4212-4214
- (b) Higher complex fluorides of tungstene
J. of the Chemical Society (London), 1958, pp. 2170-2175
- (30) KATZ (S.)
Reduction of UF_6 retention on beds of MgF_2 ...
Rapport américain ORNL 3544, juillet 1964, 11 p.
- (31) BRATER (D. C.) et alii
Removal of impurities from UF_6 by selective sorption techniques.
Rapport américain ORNL - K 1666, juin 1966, 48 p.
- (32) (a) MICHALLET (M.) CHEVRETON (M.) MASSIGNON (D.) EYRAUD (C.)
Réactions de UF_6 avec quelques fluorures métalliques.
Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences, tome 253,
13 décembre 1961, pp. 2980-2981
- (b) MICHALLET (M.)
Contribution à l'étude des réactions de UF_6 avec quelques halogénures
Thèse n° 282, 22 décembre 1961, LYON, 68 p.

- (33) GEICHMAN (J. R.) SMITH (E. A.) SWANEY (L. R.) OGLE (P. R.)
Hexafluorides of molybdenum, tungsten and uranium ...
Rapport américain GAT - T 969, janvier 1962, 12 p.
GAT - T 970, janvier 1962, 9 p.
- (b) GEICHMAN (J. R.) SMITH (E. A.) TROND (S. S.) OGLE (P. R.)
Hexafluorides of molybdenum, tungsten and uranium.
I) Reactions with nitrous and nitric oxydes
Inorganic Chemistry, vol. 1, n°3, août 1962, pp. 661-665

II) Reactions with nitryl fluoride, nitrosyl fluoride ...
Inorganic Chemistry, vol. 2, n°5, octobre 1963, pp. 1012-1015
- (34) BALLHAUSEN (C. J.)
Introduction to ligand field theory
Mc Graw-Hill Book Company Inc. New-York, 1962, p. 163
- (35) MARTIN (H.) et ALBERS (A.)
Koordinations verbindungen des Uran hexafluorids. Fluoro-uranate (VI)
Naturwissenschaften, vol. 33, 1946, p. 370
- (36) THOMA (R. E.) et FRIEDMAN (H. A.)
Isomorphous complex fluorides of tri-tetra-and pentavalent uranium.
J. of the American Chemical Society, vol. 89, n°9, mai 1966,
pp. 2246-2247
- (37) EMELÉUS (H. J.) et GUTMANN (V.)
Studies on the fluorides of molybdenum and vanadium.
J. of the Chemical Society (London), 1948, pp. 2979-2982
- (38) GUTMANN (V.) et EMELÉUS (H. J.)
The preparation of hexafluoronobates, hexafluorotantalates...
J. of the Chemical Society (London), 1950, pp. 1046-1050
- (39) BODE (H.) et DÖHREN (H. V.)
Die Kristallstruktur des Kalium hexafloronobats und des Kalium
hexafluorotantalats.
Acta Crystallographica, vol. 11, 1958, pp. 80-82
- (40) RANDIĆ (M.) et MAKSIĆ (Z.)
Ligand field splitting in seven coordinated NbF_7^{-2} complexes.
Theoretica Chimica Acta (Berlin), vol. 4, 1966, pp. 145-149

- (41) HOARD (J. L.) MARTIN (W. J.) SMITH (M. E.) et WHITNEY (J. F.)
Structures of complex fluorides ...
J. of the American Chemical Society , vol. 76, 1954, pp. 3820-3823
- (42) ASPREY (L. B.) et PENNEMAN (R. A.)
Proactinium fluorides, the new class, $M Pa F_6$
Science, vol. 145, 1964, p. 924
- (43) BROWN (D.) et EASEY (J. F.)
Fluoro-complexes of quinquivalent Proactinium.
J. of the Chemical Society (A.), 1966, pp. 254-258
- (44) HUGILL (D.) et PEACOCK (R. D.)
Some quinquivalent fluorotechnetates.
J. of the Chemical Society (A.), 1966, p. 1339-1341
- (45) PENNEMAN (R. A.) et alii
Fluoride complexes of pentavalent plutonium
J. of the American Chemical Society, vol. 87, n°24, décembre 1965,
pp. 5803-5804
- (46) ASPREY (L. B.) et alii
Alkali fluoride complexes of pentavalent neptunium.
Inorganic Nuclear Chemistry - Letters, vol. 2, 1966, pp. 19-21
- (47) CHRETIEN (A.) et MARTIN (D.)
Réaction en solution dans BrF_3 ...
Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences,
tome 263, juillet 1966, pp. 235-238
- (48) (a) MUETTERTIES (E. L.)
Fluorotellurates
J. of the American Chemical Society , vol. 79, 1957, p. 1004
- (b) MUETTERTIES (E. L.) et PHILLIPS (W. D.)
Lewis acid character of tellurium hexafluoride
J. of the American Chemical Society , juin 1957, p. 2975
- (49) JACOBS (P. W. M.) et TOMPKINS (F. C.)
Classification and theory of solid reactions.
(In : GARNER (W. E.), ed. The Chemistry of the solid state.
London, Butterworths Scientific Publication, 1955, chap. 7, p. 184).

- (50) MAMPEL (K. L.)
Zeitumsatzformeln für heterogene Reaktionen an Phasengrenzen
fester Körper.
Z. für anorganische und allgemeine Chemie, vol. A 187, n°1, 1940,
pp. 43-57
vol. A 187, n°4, 1940, pp. 235-249
- (51) BENARD (J.)
L'oxydation des métaux. Tome I
PARIS. Gauthier Villars et Cie, 1962
- (52) HURLEN (T.)
Oxydation of titanium
J. of the Institute of Metals, vol. 89, 1960, pp. 128-136
- (53) BARRET (P.) et BONNETAIN (L.)
Etude de la propagation d'une réaction de dissociation thermique dans
un système chimique comprenant une phase gazeuse et deux phases
solides finement divisées.
Bulletin de la Société Chimique, mars 1961, pp. 576-581
- (54) (a) VALENSI (G.)
Cinétique de l'oxydation de sphérules et de poudres métalliques.
Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences,
tome 202, janvier 1936, pp. 309-312
- (b) BILLY (M.) et VALENSI (G.)
Vitesse de réactions des métalloïdes sur les métaux quand les
réactions interfaciales se composent avec la diffusion ...
J. de Chimie Physique, vol. 10, octobre 1956, pp. 832-844
- (55) CARSLAW (H. S.) et JAEGER (J. C.)
Conduction of heat in solids
Oxford University Press, Cambridge, England 1947, p. 200
- (56) ARONSON (S.) et alii
Kinetic study of the oxidation of uranium dioxide.
J. of the Chemical Physics, vol. 27, n° 1, juillet 1957, pp. 137-144
- (57) BARRET (P.) et alii
Etude du mécanisme des réactions d'ordre $2/3$...
Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences,
tome 248, mai 1959, pp. 2862-2864

- (58) EVANS (U. R.)
Corrosion and oxydation of metals
Arnold Publishers, London, 1960, Chap. 28, p. 819
- (59) BESSON (J.) et alii
Les mécanismes élémentaires en cinétique hétérogène
J. de Chimie Physique, vol. 63; 1966; pp. 1049-1054
- (60) HAYWARD (D. D.) et TRAPNELL (B. M.)
Chimisorption
2nd ed. London Butterworths, 1964, chap. 1, p. 5
- (61) NGUYEN-HOANG-NGHI
Contribution à l'étude des fluorures intermédiaires d'uranium.
Rapport français CEA n° 1976, 1961, 95 p.
- (62) GROSSE (A. V.)
Note on the separation of HF from UF_6
Rapport américain MDDC 1039, s.d., 3 p.
- (63) FARRAR (R. L.)
Safe handling of ClF_3 ...
Rapport américain TID 4500, K 1416, novembre 1960, 32 p.
- (64) ABASSIN (J. J.) et alii
Etude de l'adsorption en atmosphère fluorante.
Rapport français CEA - R 2932, 1966, 76 p.
- (65) YVON (G.)
Méthode objective d'interprétation des mesures.
Dunod, PARIS, 1962
- (66) CLARK (H. C.) et EMELEUS (H. J.)
Chemical properties of WF_6
J. of the Chemical Society (London), 1957, pp. 4778-4781
- (67) SHARPE (A. G.)
(In : STACEY (M.) TALLOW (J. C.) SHARPE (A. G.) ed.
Advances in fluorine chemistry.
London, Butterwoths Scientific Publication 1960, vol. 1, pp. 35-36
- (68) ALLISON (E. B.) et MURRAY (P.)
A fundamental investigation of the mecanisme of sintering
Acta Metallurgica, vol. 2, mai 1954, pp. 487-512

- (69) JELLINEK (K.) et KOOP (R.)
Über heterogene Gleichgewichte von Metallhalogeniden mit
Wasserstoff bzw. Chlorwasserstoff
Z. für physikalische Chemie, vol. A 147, 1929, pp. 305-329
- (70) DOMANGE (L.)
Réaction d'équilibre de la vapeur d'eau à haute température avec
quelques fluorures métalliques.
Annales de Chimie, 11ème série, tome 7, mars 1937, pp. 225-297
- (71) DOMANGE (L.)
Action de la vapeur d'eau sur quelques fluorures métalliques.
Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences,
tome 200, juin 1935, pp. 2180-2182
tome 202, mars 1936, pp. 1276-1277
- (72) MESSIER (D. R.)
Kinetics of high temperature hydrolysis of MgF_2
J. of the American Ceramic Society, septembre 1965, pp. 452-463
- (73) De BOER (J. H.) et DIPPEL (C. J.)
Oberflächenbestimmung durch Adsorption von Wassermolekülen.
Z. für physikalische Chemie, vol. B 25, n° 5-6, 1934, pp. 399-410
- (74) OSBORNE (D. W.) et alii
Heat capacity and other thermodynamic properties of MoF_6 between
4° and 350°K
J. of the Chemical Physics, vol. 44, n°7, avril 1966, pp. 2802-2809

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Méthodes de prélèvements représentatifs et comptage des
poussières submicroniques

Vu,

Les Membres du Jury,

MM. C. EYRAUD

TRAMBOUZE

CHEVRETON

MASSIGNON

NGUYEN-HOANG-NGHI

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 10 Juin 1967

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

